

# Elektrischer und thermoelektrischer Transport in den Metalloxiden $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)  
im Fach Physik: Experimentalphysik

eingereicht an der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Humboldt-Universität zu Berlin

von  
**M. Sc. Johannes Boy**

Präsidentin der Humboldt-Universität zu Berlin:  
Prof. Dr.-Ing. Dr. Sabine Kunst

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät:  
Prof. Dr. Elmar Kulke

**Gutachter/innen:** 1. Prof. Dr. Saskia F. Fischer  
2. Prof. Dr. Henning Riechert  
3. Prof. Dr. Marius Grundmann

Tag der mündlichen Prüfung: 14.07.2021



## Kurzfassung

Der technologische Fortschritt unserer Gesellschaft macht es unerlässlich neue Materialien zu finden, welche den Ansprüchen der Zukunft gerecht werden. Zum einen gilt es neuartige Bauelemente zu fertigen, zum anderen bestehende Technologien leistungsfähiger, effizienter oder nachhaltiger zu gestalten. Eine vielversprechende Materialklasse sind die Metalloxide, deren Repräsentanten  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  in der vorliegenden Dissertation studiert werden.

Diese Arbeit konzentriert sich auf die Charakterisierung der elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften zwischen  $T \leq 50$  K und Raumtemperatur mittels elektrischer Transportmessungen. Für  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  werden zusätzlich die thermischen Eigenschaften untersucht. Für die Herstellung von elektrischen Bauelementen in der Halbleiterindustrie (bsp. Transistoren) sind dünne epitaktische Schichten von besonderem Interesse und werden daher hier für  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  systematisch studiert. Dabei wird zwischen Schichtdicken von  $d = 25$  bis 225 nm unterschieden und die Resultate mit Volumenkristallen verglichen. Für  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  werden erste Untersuchungen an Einkristallen durchgeführt.

Für diese Arbeit wird eine neue Messplattform entwickelt, um die elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften charakterisieren zu können. Die Probenprozessierung wird mittels optischer Lithographie, Magnetron-Sputtern und Lift-Off umgesetzt.

Für  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  wird untersucht, welchen Einfluss das Wachstum und die Schichtdicke auf die elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften hat. Durch nicht perfektes Wachstum der Kristalle entstehen zweidimensionale Gitterfehler wodurch die Beweglichkeit ab- und der Betrag des Seebeck-Koeffizienten zunimmt. Zusätzlich ist das Wachstum schichtdickenabhängig. Dünne Schichten weisen mehr null- und zweidimensionale Defekte auf, was zu einer Abnahme der Beweglichkeit führt. Perfekte  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten und Volumenmaterialien mit einer Ladungsträgerdichte von  $n \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  haben bei Raumtemperatur eine Beweglichkeit von  $\mu = 110$  bis  $158 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und einen Seebeck-Koeffizient von  $S \approx 350 \text{ } \mu\text{V}/\text{K}$ . Oberhalb einer freien Ladungsträgerdichte von  $n \geq 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  reduziert die Streuung an ionisierten und neutralen Störstellen die maximale Beweglichkeit im gesamten untersuchten Temperaturbereich.

Durch das Studium der Streuprozesse im  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  wird eine Aufteilung des Seebeck-Koeffizienten in den thermodiffusiven und Phonon-Drag-Anteil durchgeführt. Der Phonon-Drag-Parameter wird bei Schichten für  $T \geq 150$  K und Volumenmaterial zu  $A = (0.033 \pm 0.007) \text{ V}$  bestimmt. Für dünne Schichten ( $d \leq 100 \text{ nm}$ ) nimmt der Phonon-Drag-Parameter bei  $T \leq 150$  K mit abnehmender Schichtdicke um eine Größenordnung zu, was für eine Zunahme der Phonon-Phonon- zu Elektron-Phonon-Streuzeit spricht.

Erste Messungen an  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Volumenmaterial zeigen, dass es sich um einen entarteten Halbleiter mit einer Beweglichkeit von  $\mu = (55 \pm 1) \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und einer Ladungsträgerdichte von  $n = (3.25 \pm 0.05) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  bei Raumtemperatur handelt. Der Seebeck-Koeffizient bei Raumtemperatur beträgt  $S = -(125 \pm 2) \text{ } \mu\text{V}/\text{K}$  und zeigt ebenfalls den Phonon-Drag-Effekt mit einem Maximum bei 60 K. Die Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur ist  $\lambda = (22.9 \pm 0.2) \text{ W/mK}$ .

Abschließend werden die Ergebnisse zusammengetragen und mit anderen Stoffen verglichen. So kann zum einen die Relevanz der Materialien für die Industrie formuliert und zum anderen Vorhersagen und Grenzen der Eigenschaften aufgezeigt werden.

## Abstract

The technological progress in our society makes it necessary to find novel materials, which meet future demands. Whether to design new devices or to improve existing technologies in terms of performance, efficiency or sustainability. For that, metal oxides are a promising class of materials, which are represented by  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in this thesis.

This work focuses on the characterization of the electric and thermoelectric transport properties between  $T \leq 50$  K and room temperature using electrical transport measurements. Furthermore the thermal transport properties of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> are investigated. For the manufacturing of electrical devices in the semiconductor industry (e.g. transistor) thin epitaxial films are of interest, hence they are studied extensively here for  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The film thicknesses are varied between  $d = 25$  and  $225$  nm and their properties are compared to those of bulk material. For ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> first investigations are carried out on bulk material.

For this work, a novel measurement platform is developed to perform the electric and thermoelectric characterization. The processing of the samples includes photolithography, magnetron sputtering and lift-off.

The influence of the growth and film thickness of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the electric and thermoelectric properties is studied. Due to non-perfect growth of the crystals twodimensional defects are formed, which decrease the mobility and increase the absolute value of the Seebeck-coefficient. Additionally the growth depends on the film thickness. Very thin films exhibit more zero- and twodimensional defects, which decrease the mobility. Perfect  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films and bulk material with a charge carrier density of  $n \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  show room temperature mobilities of  $\mu = 110$  to  $158 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  and a Seebeck-coefficient of  $S \approx 350 \text{ } \mu\text{V}/\text{K}$ . Above a free charge carrier density of  $n \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  the mobility is reduced due to scattering on ionized and neutral impurities at all studied temperatures.

The knowledge of the scattering mechanisms in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> allow a splitting of the Seebeck-coefficient into the thermodiffusive and Phonon-Drag-part. The Phonon-Drag-parameter for films at  $T \geq 150$  K and bulk material is  $A = (0.033 \pm 0.007) \text{ V}$ . For thin films ( $d \leq 100$  nm) and  $T \leq 150$  K the Phonon-Drag-parameter increases by an order of magnitude, which is explained by an increase of phonon-phonon- to electron-phonon-scattering times.

First measurements of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-bulk material show, that it is a degenerate semiconductor with a mobility of  $\mu = (55 \pm 1) \text{ cm}^2/\text{Vs}$  and charge carrier density of  $n = (3.25 \pm 0.05) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  at room temperature. The Seebeck-coefficient at room temperature is  $S = -(125 \pm 2) \text{ } \mu\text{V}/\text{K}$  and shows the Phonon-Drag-effect as well, with a maximum at 60 K. The thermal conductivity at room temperature is  $\lambda = (22.9 \pm 0.2) \text{ W}/\text{mK}$ .

Finally, the results of this dissertation are gathered and compared to other materials. This is carried out in order to estimate their relevance for industry, as well as find their physical limits and to forecast their transport properties.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Das Materialsystem $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	5
2.2	Das Materialsystem $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$	9
2.3	Elektrischer Transport in Metallen und das Drude-Modell	12
2.4	Elektrischer Transport in Halbleitern und ihre Modellbeschreibung	14
2.5	Thermoelektrischer Transport und die Transportgleichungen	24
2.6	Wärmeleitung in Halbleitervolumenkristallen	27
<b>3</b>	<b>Materialherstellung und Vorcharakterisierung</b>	<b>31</b>
3.1	Herstellung der Volumenkristalle und Substrate	31
3.2	Wachstumsmethoden für dünne Schichten	33
3.3	Charakterisierung und strukturelle Eigenschaften	34
<b>4</b>	<b>Experimentelle Grundlagen</b>	<b>37</b>
4.1	Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und Ladungsträgerkonzentration	37
4.2	Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten	40
4.3	Bestimmung der Volumen-Wärmeleitfähigkeit über die $2\omega$ -Methode	41
4.4	Messumgebung	44
<b>5</b>	<b>Entwicklung und Herstellung der thermoelektrischen Messplattform (TEMP)</b>	<b>47</b>
5.1	Anforderungen an die TEMP	48
5.2	Technische Umsetzung mittels optischer Lithographie, Magnetron Sputtern, Lift-Off und Wedge-Bonden	52
5.3	Test der TEMP und Allgemeines zur Übertragbarkeit auf andere Materialien	55
<b>6</b>	<b>Elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von <math>\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3</math></b>	<b>59</b>
6.1	Überblick über die untersuchten $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Einkristalle	59
6.2	Elektrische Eigenschaften von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Einkristallen	60
6.3	Thermoelektrische Eigenschaften von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Einkristallen	65
6.4	Zusammenhang der elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Einkristallen	68
6.5	Strukturelle Eigenschaften von epitaktisch gewachsenen dünnen $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten	71
6.6	Elektrische Eigenschaften von epitaktisch gewachsenen dünnen $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten	77
6.7	Thermoelektrische Eigenschaften von epitaktisch gewachsenen dünnen $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten	93

6.8	Zusammenhang der elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften von epitaktisch gewachsenen dünnen $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schichten	99
<b>7</b>	<b>Elektrische, thermoelektrische und thermische Eigenschaften von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Einkristallen</b>	<b>111</b>
7.1	Elektrische Eigenschaften von ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Einkristallen	111
7.2	Thermoelektrische Eigenschaften von ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Einkristallen	115
7.3	Thermische Eigenschaften von ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Einkristallen	117
<b>8</b>	<b>Diskussion</b>	<b>123</b>
8.1	Diskussion der Messverfahren und Vergleich der thermoelektrischen Messplattform	123
8.2	Diskussion der elektrischen Eigenschaften in epitaktisch gewachsenen $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schichten und Einkristallen	126
8.3	Analyse des Einflusses der elektrischen Eigenschaften auf die thermoelektrischen Eigenschaften in epitaktischen $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schichten	135
8.4	Diskussion der thermoelektrischen Eigenschaften oxidischer Halbleiter	138
8.5	Diskussion der thermischen Transporteigenschaften in ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Einkristallen	142
8.6	Potentielle technische Anwendungsbereiche für $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	143
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>147</b>
<b>10</b>	<b>Ausblick</b>	<b>151</b>
<b>11</b>	<b>Anhang</b>	<b>153</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>159</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>163</b>

## Liste der wichtigsten Symbole, Variablen und Parameter

Symbol	Einheit	Beschreibung
$A$	V	Phonon-Drag-Parameter
$C_V$	$\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$	spezifische Wärmekapazität
$d$	m	Dicke
$D$	$\text{m}^2\text{s}^{-1}$	thermische Diffusivität
$E$	J; eV	Energie
$E_C$	eV	Energie der Leitungsbandunterkante
$E_D$	eV	Aktivierungsenergie der Donatoren
$E_F$	eV	Fermi-Energie
$E_g$	eV	Bandlücke
$E_{\text{POP}}$	eV	mittlere Energie polarer optischer Phononen
$E_{\text{TB}}$	eV	mittlere Barrierenhöhe
$\eta$		reduziertes chemisches Potential
$I$	A	Stromstärke
$L_{\text{TB}}$	m	mittlerer Abstand der Barrieren
$\lambda$	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit
$\Lambda$	m	mittlere freie Weglänge
$m$	kg	Masse
$m^*$	kg	effektive Masse
$\mu$	$\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	Beweglichkeit
$n; p$	$\text{m}^{-3}$	Ladungsträgerdichte Elektronen; Löcher
$N_D; N_A$	$\text{cm}^{-3}$	Dichte der Donatoren; Akzeptoren
$N_{\text{II}}$	$\text{cm}^{-3}$	Dichte ionisierter Störstellen
$N_{\text{NI}}$	$\text{cm}^{-3}$	Dichte neutraler Störstellen
$R$	$\Omega$	elektrischer Widerstand
$R_{\text{H}}$	$\Omega$	Hall-Widerstand
$r$		Streufaktor
$r_{\text{H}}$		Hall-Streufaktor
$RRR$		Restwiderstandsverhältnis
$\rho$	$\Omega\text{m}$	spezifischer Widerstand
$S$	$\mu\text{V/K}$	Seebeck-Koeffizient
$\sigma$	$\text{Sm}^{-1}$	elektrische Leitfähigkeit
$T$	K	Temperatur
$\Delta T$	K	Temperaturdifferenz
$\tau$	s	mittlere Streuzeit
$\Theta_D$	K	Debye-Temperatur
$U$	V	Spannung
$U_{\text{th}}$	V	Thermospannung
$U_{2\omega}$	V	$2\omega$ -Spannung

## Liste der verwendeten Naturkonstanten

Symbol	Wert	Beschreibung
$e$	$1.602\,177 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	Elementarladung
$\epsilon_0$	$8.854\,188 \cdot 10^{-12} \text{ AsV}^{-1}\text{m}^{-1}$	elektrische Feldkonstante
$k_B$	$1.380\,649 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ $8.617\,330 \cdot 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$	Boltzmann-Konstante
$L_0$	$2.44 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-1}$	Lorenz-Zahl
$m_e$	$9.109\,383 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$	Elektronenmasse
$\pi$	3.141 592 65	Kreiszahl
$h$	$6.626\,07 \cdot 10^{-34} \text{ Js}^{-1}$	Plancksches Wirkungsquantum
$\hbar$	$h(2\pi)^{-1}$	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum

# 1 Einleitung

Seit dem Beginn der digitalen Revolution zum Ende des 20. Jahrhunderts ist die Entwicklung und der Bedarf an elektrotechnischen Geräten in allen Bereichen des Lebens rasant gestiegen. In der Automobilindustrie verdrängen Elektroautos zunehmend Kraftfahrzeuge mit Verbrennungsmotor. Viele Menschen besitzen wenigstens ein Mobiltelefon, einen Computer und einen Fernseher, sämtliche Haushaltsgeräte werden durch Elektrizität betrieben. Dabei finden sich selbst in einfachen Anwendungsfällen Mikroprozessoren zur Steuerung der Geräte. Daraus resultiert, dass der Bedarf an elektrischer Energie stetig steigt. Daher richtet sich die Forschung neben der Entwicklung neuartiger Technologien vor allem auf die Miniaturisierung und Steigerung der Effizienz bestehender Technologien. Elektrische Schaltkreise sollen möglichst nachhaltig, umweltschonend und kostengünstig hergestellt werden, dabei zuverlässig und energieeffizient arbeiten.

Die Ansprüche an die Technologien der Zukunft sind hoch und vielfältig. Aus diesem Grund besteht ein großer Bedarf an Materialien, welche diesen Ansprüchen gerecht werden und neuartige Bauelemente ermöglichen. Eine Materialklasse mit hohem Anwendungspotential sind die Metalloxide. Hier gibt es eine Vielzahl an chemischen Verbindungen, die sowohl einfacher binärer Natur sein können, aber auch deutlich komplexer gebildet werden. Die Metalloxide weisen eine hohe Bandbreite an physikalischen Eigenschaften auf. Ihre elektrischen Eigenschaften reichen von isolierend, über halbleitend, bis hin zu metallisch. Verschiedene Effekte wie Supraleitung, Thermoelektrizität, photoelektrische Effekte, lumineszente Effekte, katalytische Eigenschaften und Magnetismus wurden in dieser multifunktionalen Materialklasse beobachtet. Metalloxide haben eine hohe chemische Beständigkeit, was zu einer hohen Temperaturstabilität führt. Sie eignen sich daher für den Einsatz in rauer Umgebung. Die Forschung und Entwicklung Metalloxid-basierter Bauelemente umfasst daher unter anderem Transistoren, Dioden, Gassensoren und photonische Bauelemente, wie Photovoltaik oder photokatalytische Bauteile. Da Metalloxide in großen Mengen natürlich auf der Welt vorkommen, können sie vergleichsweise kostengünstig hergestellt werden und einen breiten Bedarf decken. Die Herstellung umfasst das Wachstum aus der Schmelze, die Fertigung von Keramiken, verschiedene Abscheidungsverfahren für dünne Filme, sowie homo- und heteroepitaktisches Wachstum. Über Prozesssynthese können verschiedene Nanostrukturen wie Nanodrähte oder Nanoröhren hergestellt werden.

Ein Metalloxid, welches zukünftig eine breite Anwendung erfahren könnte, ist  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Dabei handelt es sich um ein Material, welches eine große Bandlücke von etwa  $E_g \approx 4.8 \text{ eV}$  aufweist und somit transparent ist. In dieser Arbeit wird die  $\beta$ -Form untersucht, welche von den fünf Modifikationen ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\kappa$ ) die thermisch stabilste ist. Galliumoxid wurde schon 1952 in der Fachliteratur erwähnt [1] und seither beständig hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften und technischen Verwendungsmöglichkeiten untersucht. Vorallem seit dem Jahr 2010 ist das internationale Interesse an dem Material gewachsen, was zu einem erhöhtem Forschungsumfang und vielen Publikationen geführt

hat. Grund war die Herstellung von hochreinem, einkristallinem Material aus der Schmelze, was Voraussetzung für die Anwendungsmöglichkeit im Bereich der Leistungselektronik, ultravioletten Photodetektoren, Photovoltaik und Sensorik ist. Mittlerweile sind  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrate kommerziell erhältlich und das Wachstum dünner homoepitaktischer Schichten ist durch Methoden wie Molekularstrahlepitaxie oder metallorganische Gasphasenabscheidung realisierbar, was vor allem für die Industrie interessant ist, da mit diesen Methoden kostengünstig eine auf höhere Größenordnung skalierbare Massenproduktion möglich ist. Die theoretischen Maxima der Durchbruchspannung für die in der Hochleistungselektronik verwendeten Materialien Siliziumcarbid ( $E_{Cr} = 2.5$  MV/cm) und Galliumnitrid ( $E_{Cr} = 3.3$  MV/cm) wurden 2016 in einem Galliumoxidtransistor unter Laborbedingungen übertrumpft [2]. Es wird erwartet, dass das physikalische Limit für Galliumoxid bei ( $E_{Cr} \approx 8$  MV/cm) liegt. Die Optimierung der elektrischen Eigenschaften dünner Schichten, durch optimale Wachstumsparameter, stellt eine bedeutende Voraussetzung dar, die theoretischen Grenzen des Materials in Bauelementen zu erreichen. Dafür ist ein Verständnis der Wachstumsparameter auf die Reinheit und Dotierung, sowie die resultierende Kristallqualität, essentiell. Größeneffekte (Engl.: *finite size effects*) und der Übergang zu zweidimensionalen Elektronengasen in Heterostrukturen stellen den nachfolgenden Schwerpunkt in der Grundlagenforschung für  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dar. Galliumoxid weist sehr gute elektrische Eigenschaften, jedoch eine geringe Wärmeleitfähigkeit auf. Diese Einschränkung des Materials muss für den Einsatz in der Hochleistungselektronik durch ein geeignetes Design des Bauelements kompensiert werden. Andererseits könnte die geringe Wärmeleitfähigkeit das Material für den Bereich der transparenten Thermoelektrika attraktiv machen. In dieser Arbeit werden die elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Volumenmaterial und dünnen homoepitaktischen Schichten untersucht um folgende wissenschaftlichen Fragen zu beantworten.

- Wie beeinflusst das Wachstum, die Kristallqualität und die Schichtdicke den elektrischen und thermoelektrischen Transport?
- Welchen Einfluss hat die Dotierung auf das chemische Potential und die Ladungsträgerbeweglichkeit?
- Durch welche intrinsischen und extrinsischen Streumechanismen wird der Ladungsträgertransport bestimmt?

Für die Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften muss eine Messmethodik entwickelt werden, welche gleichbleibend und zuverlässig bei verschiedenen Proben Verwendung finden kann. Die verwendeten Methoden schließen die Herstellung von metallbasierten Mikrostrukturen mittels Photolithographie, elektrische Charakterisierung durch Leitfähigkeitsmessungen und analytische Beschreibung der ermittelten Daten ein. Die Experimente werden in Kryostaten durchgeführt, um durch die Änderung der Temperatur die Transportprozesse im Material zu verändern und studieren zu können.

Die für  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entwickelten Methoden werden auf ein zweites, ähnliches Materialsystem übertragen. Dieses Materialsystem ist Zinkgallat ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ein ternäres Metalloxid. Es hat eine ähnlich große Bandlücke, wie  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mit  $E_g = 4.6$  eV und ist ebenfalls für die Leistungselektronik, Gassensorik oder photonische Anwendungen geeignet. Zusätzlich kristallisiert ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in der Spinelstruktur, wodurch die Volumenkristalle als Substrate für

heteroepitaktisches Wachstum anderer Spinelle mit vergleichbarer Gitterkonstante dienen können. Das in dieser Arbeit untersuchte Zinkgallat ist ein aus der Schmelze gewachsener Einkristall. Aufgrund der Neuheit des Materials sind wenig umfassende elektrische, thermoelektrische und thermische Eigenschaften bekannt. Durch die entwickelte Messmethodik, können die elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften des Materials studiert werden. Zusätzlich werden die thermischen Eigenschaften mit der  $2\omega$ -Methode bestimmt, um eine vollständige thermoelektrische Charakterisierung zu erhalten.

Zusammenfassend werden in dieser Arbeit verschiedene wissenschaftliche Themen bearbeitet.

- Entwicklung einer Messplattform zur gleichzeitigen Untersuchung der elektrischen und thermoelektrischen Parameter mittels van-der-Pauw-, Hall- und Seebeck-Messungen, welche skalierbar ist und sowohl bei dünnen Schichten, als auch bei Volumenmaterial über einen Temperaturbereich von  $T \leq 50$  bis 300 K angewendet werden kann.
- Studium der Zusammenhänge von Kristallqualität, Wachstum und Schichtdicke mit der elektrischen Leitfähigkeit, Ladungsträgerdichte, Beweglichkeit, Donator- und Akzeptordichte, sowie dem Seebeck-Koeffizienten dünner  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten und Vergleich mit  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Volumenmaterial.
- Quantifizierung der elektrischen Transportparameter hinsichtlich der Dotierung, freien Ladungsträgerdichte und Ladungsträgerbeweglichkeit mittels theoretischer Modelle für die Streuung an polaren optischen Phononen, akustischen Phononen, ionisierten Störstellen, neutralen Störstellen und zweidimensionalen Gitterfehlern.
- Experimentelle Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und Berechnung des thermodiffusiven Anteils zur Analyse des Phonon-Drag-Effekts.
- Untersuchung inwiefern die Änderung der Schichtdicke einen Einfluss auf die Dimensionalität des elektrischen und thermoelektrischen Transports hat und ob *finite-size* Effekte auftreten.
- Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, Ladungsträgerdichte, Beweglichkeit, Seebeck-Koeffizient, Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Vergleich mit  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Diese Arbeit ist folgendermaßen strukturiert:

**Kapitel 2** beschäftigt sich mit den theoretischen Grundlagen zu den untersuchten Materialien, sowie zu den Transportprozessen in Metallen und Halbleitern. Besondere Beachtung finden die Streuprozesse für Elektronen und die Boltzmannsche Transportgleichung.

In **Kapitel 3** werden die Herstellungsmethoden für die untersuchten  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Volumenkristalle und dünnen Schichten, sowie die ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Volumenkristalle erläutert und ein Überblick über ihre strukturellen Eigenschaften gegeben.

**Kapitel 4** befasst sich mit den experimentellen Grundlagen. Es wird beschrieben, wie die elektrischen, thermoelektrischen und thermischen Eigenschaften im Experiment ermittelt werden und welche Messgeräte zu deren Bestimmung Verwendung finden.

**Kapitel 5** setzt sich mit den Anforderungen und der Umsetzung der thermoelektrischen Messplattform auseinander. Diese Messplattform ermöglicht die simultane Bestimmung der

elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften und wird direkt auf der Probenoberfläche gefertigt.

**Kapitel 6** stellt die experimentellen Ergebnisse zu den elektrischen und thermoelektrischen Untersuchungen an  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Volumenmaterial und dünnen Schichten dar.

In **Kapitel 7** werden die Ergebnisse zu den elektrischen, thermoelektrischen und thermischen Eigenschaften von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Volumenmaterial vorgestellt.

**Kapitel 8** gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse. Die verwendete Messmethodik wird analysiert und die Ergebnisse für  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mit anderen Materialien verglichen und diskutiert.

**Kapitel 9** fasst den Inhalt dieser Arbeit abschließend zusammen.

**Kapitel 10** gibt einen Überblick über künftige Forschungsfragen, welche sich aus dieser Arbeit ergeben.



## 2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den allgemeinen physikalischen Eigenschaften der untersuchten Materialien  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . Außerdem werden die Grundlagen für das Verständnis der elektrischen, thermoelektrischen und thermischen Transportprozesse vermittelt.

### 2.1 Das Materialsystem $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Galliumoxid ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) gehört zu der Materialklasse der transparenten leitfähigen Oxide (*transparent conducting oxides*, TCO). Diese Materialklasse bildet zur Zeit einen bedeutenden Forschungsschwerpunkt, da sich durch die Transparenz im Bereich sichtbarer Wellenlängen zusammen mit der elektrischen Leitfähigkeit interessante Anwendungen finden lassen. Daher gibt es in der Literatur auch schon eine große Anzahl an Übersichtsartikeln, die ein breites Wissen über  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  vermitteln [3–14].  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  kommt in fünf Modifikationen vor ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\kappa$ ). In dieser Arbeit ist  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Gegenstand der Untersuchung, da es die thermisch stabilste Modifikation des Galliumoxids ist. Weiterhin lässt sich  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , im Vergleich mit den anderen Modifikationen, einfach und als großflächige Wafer aus der Schmelze herstellen. Details dazu sind in Kapitel 3 zu finden. Eine fotografische Abbildung eines  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Kristalls aus [15] ist in Abb. 2.1 gezeigt.

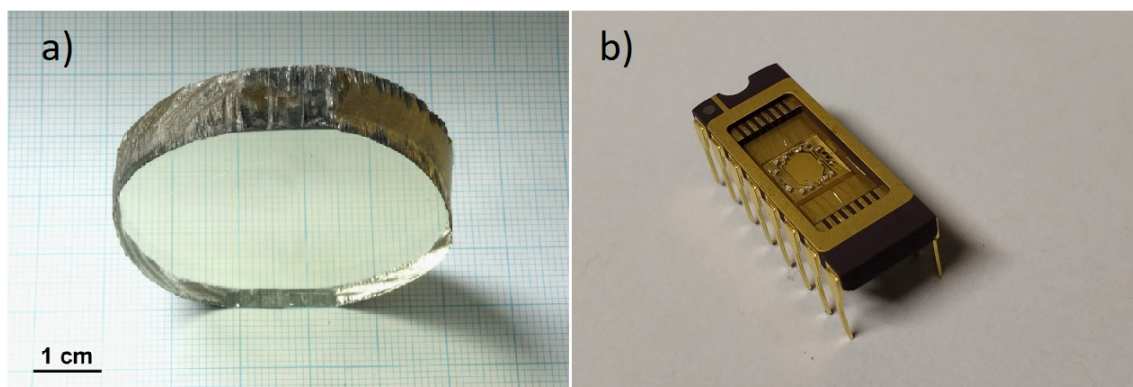


Abbildung 2.1: Fotografische Abbildung eines  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Kristalls (a) aus [15], sowie exemplarische Abbildung einer präparierten  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Probe in einem Chip-Carrier (b).

## Band- und Kristallstruktur

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristallisiert in einer monoklinen Kristallstruktur. Eine schematische Darstellung ist in Abb. 2.2 gezeigt. Die Besonderheit bei dieser Kristallstruktur ist, dass der  $\beta$ -Winkel zwischen der  $a$ - und  $c$ -Achse nicht  $90^\circ$ , sondern bei  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $103.83^\circ$  [16] beträgt. Die Gitterparameter betragen  $a = 1.221$  nm,  $b = 0.304$  nm und  $c = 0.580$  nm. Wie in Abb. 2.2 dargestellt, weist die Einheitszelle zwei kristallographisch ungleiche Ga-Positionen und drei ungleiche O-Positionen auf. Die unterschiedliche Verteilung der Ga- und O-Atome in dem monoklinen Gitter sorgen für anisotrope physikalische Eigenschaften, wie etwa der Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit [17-19]. Verschiedene theoretische Arbeiten mittels Funktionaldichtetheorie haben Berechnungen der Bandstruktur von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gezeigt [20-23]. Experimentelle Arbeiten [24] bestätigen die Ergebnisse der theoretischen Arbeiten. In Abbildung 2.3 sind theoretische (a) und experimentelle Ergebnisse (b) für die Bandstruktur dargestellt. Die Bandlücke beträgt 4.8 eV. Verschiedene theoretische und experimentelle Arbeiten [24-27] haben gezeigt, dass die effektive Masse zwischen  $m^* = 0.25 - 0.31 \cdot m_e$ , mit der freien Elektronenmasse  $m_e$ , liegt.

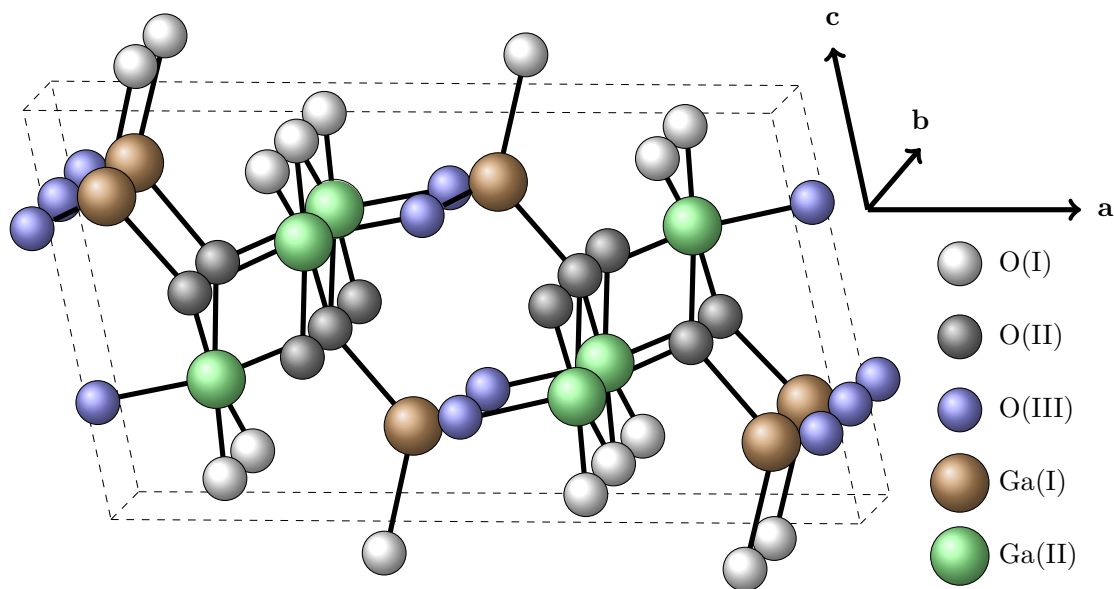


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der monoklinen Kristallstruktur von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zu beachten ist der Winkel  $\beta = 103.83^\circ$  zwischen der  $a$ - und  $c$ -Achse und drei unterschiedlichen Sauerstoff- (O(I), O(II) & O(III)) und Gallium-Gitterplätze (Ga(I) & Ga(II)). Die Darstellung wurde aus [28] adaptiert.

## Physikalische Eigenschaften

Ein potentieller Anwendungsbereich für  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist die Hochleistungselektronik. Für diesen Bereich könnten aus  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schottky-Dioden und Transistoren gefertigt werden. Aus diesem Grund bildet die Untersuchung der elektrischen und thermischen Transportprozesse einen wichtigen Forschungsbeitrag. Eine Übersicht über elektrische und thermische

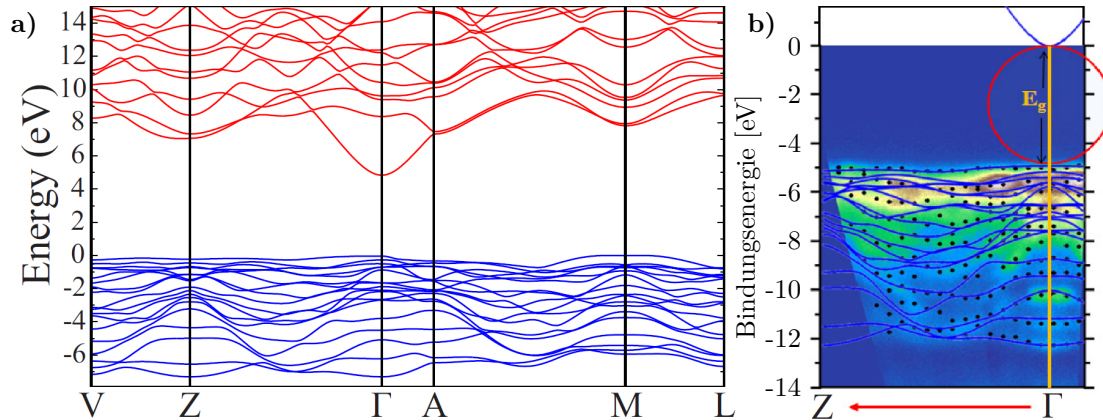


Abbildung 2.3: Mittels hybrider Dichtefunktionaltheorie berechnete Bandstruktur von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  [21] (a). Mit Hilfe von winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (ARPES) bestimmte Bandstruktur an der Oberfläche von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  [25] (b). Die blauen Linien und schwarzen Punkte sind theoretische Ergebnisse und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten.

Transportparameter typischer Halbleitermaterialien ist in Tabelle 2.1 gegeben. Zum Zeitpunkt des Beginns dieser Arbeit, waren die thermoelektrischen Eigenschaften noch weitgehend unbekannt. Weiterhin sind einige Prozesse im elektrischen Transport, sowohl bei Volumenmaterial, als auch bei homoepitaktischen dünnen Schichten nicht abschließend geklärt. Die Optimierung der Wachstumsparameter, um im Zusammenspiel von Dotierung, Beweglichkeit der Ladungsträger und Kristallqualität die besten Ergebnisse zu erzielen, ist weiterhin Gegenstand der Forschung.

## Anwendungen

Für eine Vielzahl an Anwendungen ist  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ein vielversprechendes Material. Die große Bandlücke von  $E_g = 4.8$  eV und, damit zusammenhängend, das hohe Durchbruchfeld von  $E_C = 8$  MV/cm sind gute Voraussetzungen für eine Anwendung in der Hochleistungselektronik. In diesem Bereich ist das Interesse an Schottky-Dioden und Transistoren sehr hoch. Eine gute Übersicht findet sich beispielsweise in [31].

Schottky-Dioden sind Dioden, die einen sperrenden Metall-Halbleiter-Übergang aufweisen. Sie finden unter anderem Anwendung als Gleichrichterioden. Daher könnte  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  das Material der Wahl sein, um Hochleistungsgleichrichterioden zu fertigen. Umfassende Untersuchungen wurden beispielsweise mit den Metallen Gold [32], Nickel [33, 34] und Platin [35–37] durchgeführt.

Ähnliches gilt für die Entwicklung von Transistoren für die Hochleistungselektronik. Aufgrund mangelnder  $p$ -Dotierung von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  wird an verschiedenen Bauformen von Feldeffekt Transistoren geforscht. Gegenstand der Studien sind, unter anderem, Metall-Halbleiter-Feldeffekt-Transistoren (MESFET) [38], Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekt-Transistoren (MOSFET) [2, 39–41], Nanomembran-Feldeffekt-Transistoren [42, 43], Finnen-Feldeffekt-

Material Parameter	Si	GaAs	4H-SiC	GaN	Diamant	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Bandlücke $E_g$ [eV]	1.14	1.43	3.25	3.4	5.5	4.8	4.6
Dielektrizitätskonstante $\epsilon_s$	12	13	10	9	5.5	11	9.9
Durchbruchfeld $E_{Cr}$ [MV/cm]	0.3	0.4	2.5	3.3	10	8	6.5
Elektronenbeweglichkeit $\mu$ [cm <sup>2</sup> /(Vs)]	1450	8400	1000	1200	2000	300	107
Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ [W/(mK)]	150	50	370	250	2000	10-30	22

Tabelle 2.1: Exemplarische Übersicht über elektrische und thermische Transportparameter ausgewählter Halbleitermaterialien aus der Literatur. Die Daten für Si, GaAs, 4H-SiC, GaN, Diamant und  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind in [13], die Daten für ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in [29,30] zu finden.

Transistoren [44] und Modulationsdotierte-Feldeffekt-Transistoren [45]. Eine Problematik bei der Verwendung von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sowohl in Schottky-Dioden, als auch in Transistoren, ist die verhältnismäßig niedrige Wärmeleitfähigkeit von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Diese Herausforderung gilt es bei der Entwicklung neuer Bauteile zu meistern.

Außerdem wurde  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für die Verwendung als Gassensoren untersucht. Bei hohen Temperaturen weist  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> einen Mangel an Sauerstoffatomen auf. Dieser Mangel hängt direkt mit dem Partialdruck von Sauerstoff in der umgebenden Atmosphäre zusammen. Diese Sauerstoff-Vakanzen bilden tiefe Donatoren im  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mit verringertem Sauerstoffpartialdruck, steigt die Anzahl an Sauerstoff-Vakanzen und damit die Zahl der freien Ladungsträger. Das Resultat ist eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. Der Effekt kann nicht nur durch eine Änderung des Sauerstoffpartialdrucks [46], sondern auch durch die Beigabe reduzierender Stoffe, wie Stickstoff, Wasserstoff [47-49] oder Kohlen-Sauerstoffverbindungen [50,51], in die umgebene Atmosphäre hervorgerufen werden. Es gibt zwei Arten von Sauerstoff-Vakanzen, die für die Umsetzung eines Gassensors genutzt werden könnten. Zum Einen geht es um die Vakanzen im Volumen des Kristalls. Diese können erst bei erhöhter thermischer Energie, also bei Temperaturen ab 500 °C bis 600 °C entstehen. Zum Anderen gibt es Vakanzen an der Oberfläche, welche auch bei tieferen Temperaturen besetzt und entleert werden können. Aus diesem Grund, wird der Ansatz verfolgt,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanostrukturen hinsichtlich ihrer Gassensor Eigenschaften zu untersuchen [51-55], da solche Strukturen, im Vergleich mit Volumenmaterial, ein erhöhtes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis aufweisen. Eine Übersicht über die Entwicklung von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> basierten Gassensoren ist in [3,56-58] zu finden.

## Ziel der Arbeit

In dieser Arbeit werden die bisher unbekannten thermoelektrischen Eigenschaften von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch die Verwendung der selbst entwickelten thermoelektrischen Messplatt-

form untersucht. Es werden sowohl Volumen-Einkristalle, als auch dünne homoepitaktische Schichten temperaturabhängig untersucht. Weiterhin werden die elektrischen Transporteigenschaften mittels temperaturabhängiger van-der-Pauw- und Hall-Messungen untersucht. Der Einfluss der Schichtdicke, Dotierung und Streumechanismen auf die elektrischen und thermoelektrischen Parameter, sowie deren Zusammenspiel, wird systematisch studiert.

## 2.2 Das Materialsystem $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$

Wie  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  gehört auch  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  zu der Materialklasse der transparenten leitfähigen Oxide. Im Vergleich zu den binären Materialsystemen, wie  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  oder  $\text{In}_2\text{O}_3$ , haben die ternären Materialsysteme den Vorteil, dass sie aufgrund der größeren Zahl an verschiedenen Kationgitterplätzen einen höheren Freiheitsgrad für Dotierung aufweisen [29]. In der Literatur ist  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  vor allem als photolumineszentes Material bekannt. In undotiertem Material wurde die Emission von blauem Licht gezeigt [59], welches durch geeignete Dotierung zu rotem Licht [60, 61] verändert werden konnte. Durch die Beigabe von zwei oder drei verschiedenen Donatorstoffen konnte die Lichtemission im gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich verschoben werden [62–64]. Bei den bisher untersuchten  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  handelte es sich meistens um amorphe oder polykristalline Kristalle, welche als Keramik [65, 66], Nanomaterialien [67], dünne Schichten mittels Sol-Gel-Prozess [68–70], dünne Schichten mittels Magnetron-Sputtern [71–75], dünne Schichten mittels Laserstrahlverdampfen (*pulsed laser deposition*) [76–82] oder dünne Schichten mittels Gasphasenabscheidung [83, 84] hergestellt wurden.

In dieser Arbeit wird einkristallines Volumenmaterial untersucht, welches mittels der *vertical gradient freeze* Methode hergestellt wurde [29]. Siehe dazu Kapitel 3.1. Die Verfügbarkeit von Volumenmaterial ermöglicht die Herstellung von Substraten für die Herstellung neuer Bauteile mittels Homo- oder Heteroepitaxie. Eine fotografische Abbildung eines  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Kristalls aus [29] ist in Abb. 2.4 gezeigt.

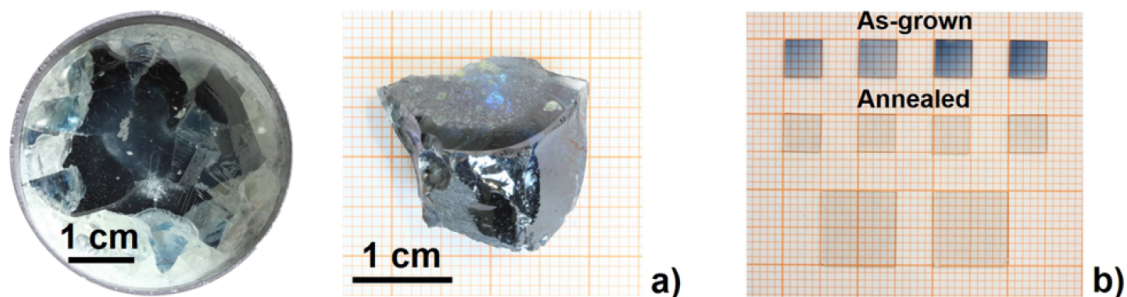


Abbildung 2.4: Fotografische Abbildung von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  aus [29]. In (a) ist der gesamte Kristall, in (b) die geschnittenen und polierten Substrate gezeigt. Die wie gewachsenen (*As-grown*) bläulich transparenten Kristalle sind elektrisch leitfähig. Die Kristalle sind vollständig transparent nachdem sie in Sauerstoffatmosphäre getempert wurden (*Annealed*) und elektrisch isolierend.



## Band- und Kristallstruktur

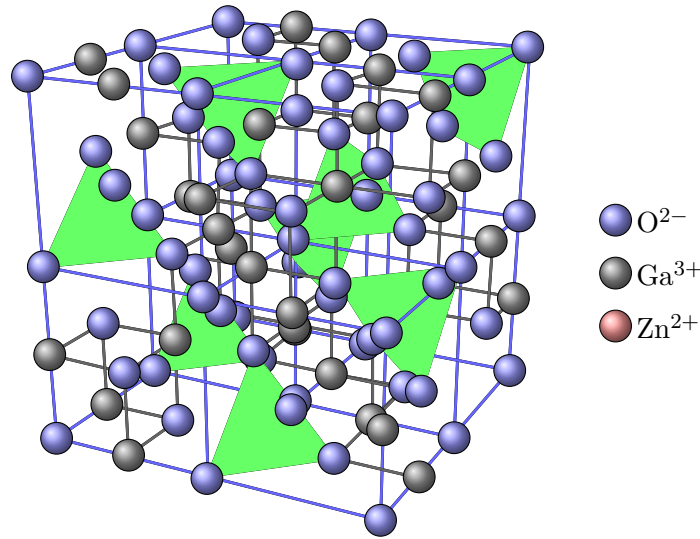


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinellkristallstruktur. Die mit Zn<sup>2+</sup> besetzten Tetraederlücken sind grün markiert.

ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kristallisiert in der Spinellkristallstruktur. Dabei bilden die O-Atome ein kubisch dichtes Kristallgitter mit dazwischen liegenden Tetraederlücken und Oktaederlücken. Ein Achtel aller Tetraederlücken werden von Zn-Atomen besetzt, die Hälfte aller Oktaederlücken besetzen Ga-Atome. Weichen die Besetzungen der Tetraederlücken und Oktaederlücken davon ab, spricht man von inversen Spinellen. Eine schematische Darstellung der Spinellkristallstruktur ist in Abb. 2.5 gezeigt. Der Gitterparameter wurde zu  $a = 0.833$  nm bestimmt [85]. In Abb. 2.6 ist weiterhin eine mittels modifizierter Funktionaldichtetheorie berechnete Bandstruktur gezeigt [86]. Die Bandlücke wurde in verschiedenen theoretischen Arbeiten [85, 87–91] zu Werten von  $E_g = 2.78$  eV bis  $E_g = 4.71$  eV und experimentellen Arbeiten [65, 69, 92, 93] zu Werten von  $E_g = 4.0$  eV bis  $E_g = 5.0$  eV bestimmt. Für das in dieser Arbeit zu untersuchende Material wurde eine optische Bandlücke von  $E_g = 4.6$  eV ermittelt [29]. Theoretische Arbeiten [85–87, 89] ergaben für die effektive Masse Werte zwischen  $m^* = 0.22 m_e$  und  $m^* = 0.66 m_e$ .

## Physikalische Eigenschaften

Ähnlich, wie bei  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ist auch für ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aufgrund der großen Bandlücke die Hochleistungselektronik ein potentieller Anwendungsbereich. Das Verständnis über die elektrischen und thermischen Transportprozesse ist für die Entwicklung neuartiger Bauteile von essentieller Bedeutung. Daher bildet die Untersuchung der elektrischen und thermischen Eigenschaften einen wichtigen Forschungsschwerpunkt. In Verbindung mit den thermoelektrischen Eigenschaften, kann sogar der gesamte Energietransport im Material beschrieben werden und eine vollständige thermoelektrische Charakterisierung erfolgen.

Zum Zeitpunkt des Beginns dieser Arbeit waren die Transporteigenschaften von einkristal-

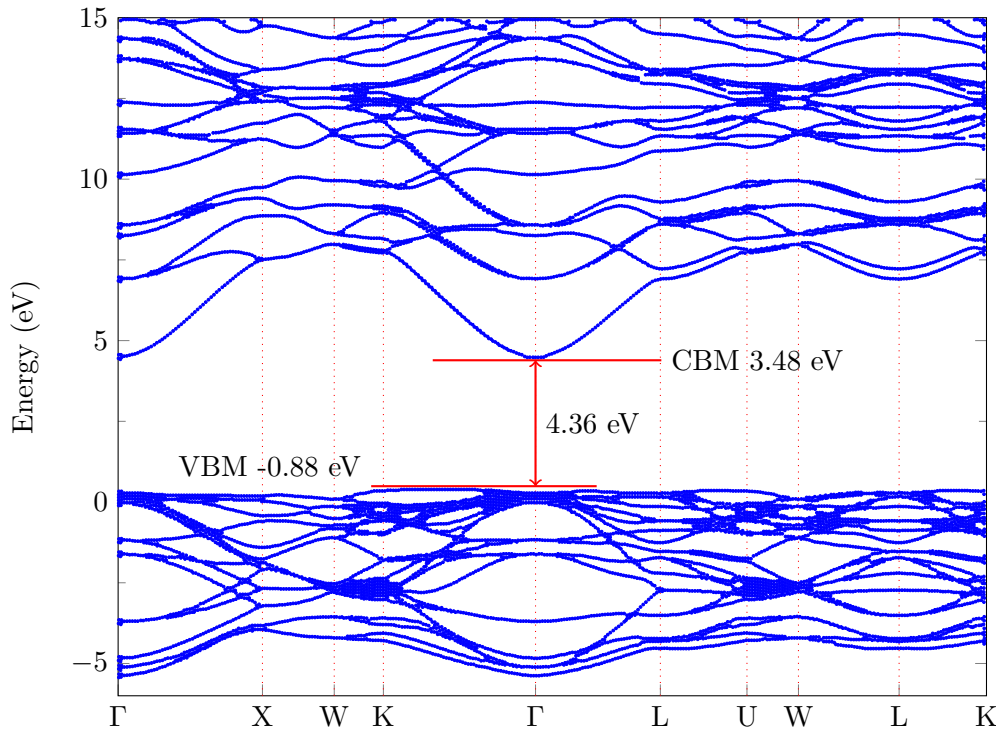


Abbildung 2.6: Mittels Dichtefunktionaltheorie ermittelte Bandstruktur von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [86].

linem ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Volumenmaterial noch weitgehend unerforscht. Werte für elektrische und thermische Parameter bei Raumtemperatur sind bekannt und in Tabelle 2.1 aufgeführt.

## Anwendungen

ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wurde vielfach für den Einsatz als phosphoreszierendes Material untersucht. Die photolumineszenten Eigenschaften von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [59, 64, 94] erlauben eine Anwendung in transparenten Displays. Weiterhin wird an der Umsetzung von Feldeffekt-Transistoren [95], Photo-Katalysatoren für organische Reaktionen [96] und Gassensoren [97] geforscht. Die Kristallstruktur und Gitterkonstante von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> erlaubt die Verwendung als Substratmaterial für heteroepitaktisches Wachstum von ausgewählten magnetischen Materialien, wie etwa NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [29].

## Ziel der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist die bis dato unbekannten elektrischen, thermoelektrischen und thermischen Parameter von tiefen Temperaturen ( $T \approx 10$  K) bis Raumtemperatur ( $T = 300$  K) zu bestimmen. Damit erfolgt eine vollständige thermoelektrische Charakterisierung. Nach Möglichkeit werden die Streuprozesse quantifiziert. Die Untersuchungen finden temperaturabhängig an Volumen-Einkristallen statt. Für die Bestimmung der elektrischen Parameter finden van-der-Pauw- und Hall-Messungen Anwendung. Die thermo-

elektrischen Eigenschaften werden durch die Verwendung der eigens entwickelten thermoelektrischen Messplattform untersucht. Die Quantifizierung der thermischen Kenngrößen erfolgt durch die  $2\omega$ -Methode.

## 2.3 Elektrischer Transport in Metallen und das Drude-Modell

In dieser Arbeit werden vor allem Halbleiter hinsichtlich ihrer Transporteigenschaften untersucht. Da aber Metallleiterbahnen als Zuleitungen, Heizer und Thermometer dienen, ist es wichtig, die elektrischen Transportmechanismen in Metallen zu verstehen.

Im Jahr 1900 formulierte Paul Drude die nach ihm benannte klassische Theorie zur Beschreibung des Elektronentransports in Metallen [98]. Sie folgte der Annahme, dass sich die Elektronen eines idealen Elektronengases in dem Festkörper durch den Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes  $\mathcal{E}$  durch die klassische Bewegungsgleichung

$$m\dot{v} + \frac{m}{\tau}v_D = -e\mathcal{E} \quad (2.1)$$

für eine Dimension beschreiben lässt. Hier ist  $m$  die Masse des Elektrons und  $v_D$  die Driftgeschwindigkeit. Der Reibungsterm  $\frac{m}{\tau}v_D$  beschreibt die Streuung der Elektronen im Festkörper mit der Relaxationszeit  $\tau$ . Für den stationären Fall mit  $\dot{v} = 0$  folgt für die skalare Stromdichte in Richtung des elektrischen Feldes

$$j = -env_D = en\mu\mathcal{E} = \frac{e^2n\tau}{m}\mathcal{E} \quad (2.2)$$

mit der Beweglichkeit der Elektronen  $\mu = \frac{e\tau}{m}$  und der Ladungsträgerdichte  $n$ . Nach Drudes Theorie, nehmen fälschlicherweise alle freien Elektronen am Stromtransport teil. Tatsächlich nehmen nur Elektronen um die Fermi-Energie  $E_F$ , also dem Maximum der besetzten Energieniveaus bei  $T = 0$  K, am Stromtransport teil. In Metallen liegt die Fermi-Energie im Leitungsband. Mit  $v_D = v_D(\mu)$  und  $\tau = \tau(\mu)$ , sowie der Verwendung der effektiven Masse Näherung, können wir die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  definieren und Gleichung (2.2) geht über in das Ohmsche Gesetz

$$j = \sigma\mathcal{E}. \quad (2.3)$$

Damit ist  $\sigma = en\mu$  und  $\mu = e\tau/m^*$ , mit der effektiven Masse  $m^*$ .

Für isotrope Materialien ist das Inverse der Leitfähigkeit der spezifische elektrische Widerstand  $\rho = 1/\sigma$ . Für technische Anwendungen wird häufig eine andere Formulierung des Ohmschen Gesetzes  $I = R^{-1}U$ , welche den Strom  $I$ , die Spannung  $U$  und den elektrischen Widerstand  $R$  in Relation setzt, verwendet. Für einen Quader mit der Länge  $l$  und der senkrechten Querschnittsfläche  $A$ , ist die elektrische Leitfähigkeit parallel zu  $l$  über  $\sigma = l/(A \cdot R)$  zu bestimmen.

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Metallen wird vor allem durch die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$ , bzw.  $\tau$  bestimmt. Da die Fermi-Energie im Leitungsband liegt, ist die Elektronendichte  $n$  temperaturunabhängig. In der einfachen Annahme, dass der Elektronentransport vor allem durch Phononenstreuung (Ph) und Störstellenstreuung (St) beeinflusst wird, folgt für die Relaxationszeit mittels der Matthiessensche Regel

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{Ph}} + \frac{1}{\tau_{St}} \quad (2.4)$$



mit den Streuraten  $1/\tau_{\text{Ph}}$  und  $1/\tau_{\text{St}}$  für Phonon- und Störstellenstreuung. Durch die Verwendung geeigneter Modelle für die Phonon- und Störstellenstreuung konnte Eduard Grüneisen im Jahr 1933 das Bloch-Grüneisen-Gesetz [99]

$$\rho = \rho_{\text{RRR}} + \frac{4\pi}{3} \frac{k_{\text{F}}^2 E_{\text{F}} \Omega_0}{e^2 k_{\text{B}} \Theta_{\text{D}} v_{\text{F}}^2 M} \left( \frac{T}{\Theta_{\text{D}}} \right) \int_0^{\Theta_{\text{D}}/T} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \quad (2.5)$$

formulieren. Diese Gleichung stellt einen universalen Ausdruck für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands von Metallen dar. Dieser Ausdruck wird durch die Fermi-Wellenlänge  $k_{\text{F}}$ , dem Volumen der Elementarzelle  $\Omega_0$ , der Boltzmann-Konstante  $k_{\text{B}}$ , der Fermi-Geschwindigkeit  $v_{\text{F}}$ , sowie der Atommasse  $M$  bestimmt. Die Debye-Temperatur  $\Theta_{\text{D}}$  ist die Temperatur, bei der alle möglichen Phononenzustände besetzt sind. Das Restwiderstandsverhältnis  $\rho_{\text{RRR}}$  wird durch die Störstellenstreuung bestimmt und ist somit ein Maß für die Reinheit des Metalls. Der schematische Tempera-

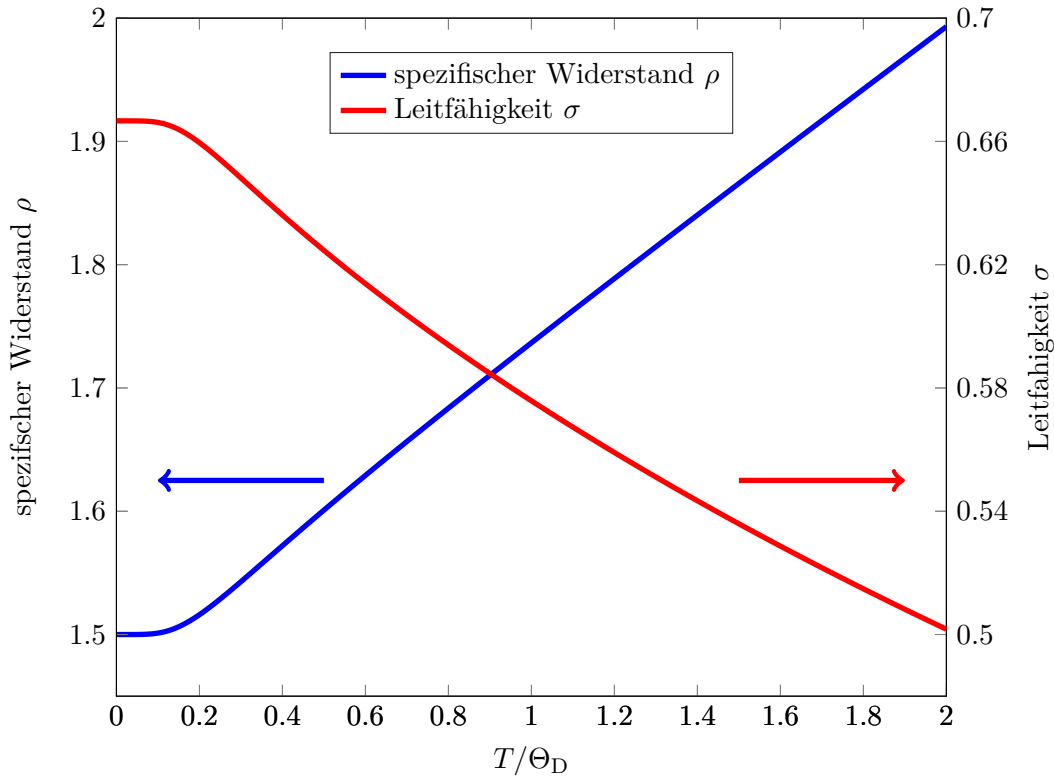


Abbildung 2.7: Nach dem Bloch-Grüneisen-Gesetz (2.5) berechneter schematischer Temperaturverlauf für den spezifischen Widerstand  $\rho$  bzw. die Leitfähigkeit  $\sigma = 1/\rho$  mit einem Restwiderstand  $\rho_{\text{RRR}} = 1.5$ . Der Vorfaktor des Integrals wurde auf 1 gesetzt.

turverlauf des spezifischen Widerstands nach dem Bloch-Grüneisen-Gesetz ist in Abb. 2.7 dargestellt. Ausgehend von dem konstanten Restwiderstandsverhältnis bei tiefen Temperaturen nimmt der spezifische Widerstand mit  $\rho \propto T^5$  zu und geht dann in einen konstanten

Anstieg über. Die Änderung des Widerstandes nach der Temperatur  $dR/dT$  wird in dieser Arbeit verwendet, um über den Widerstand zuvor kalibrierter Metallleiterbahnen die lokale Temperatur zu bestimmen.

## 2.4 Elektrischer Transport in Halbleitern und ihre Modellbeschreibung

Charakteristisch für Halbleiter ist, dass es eine Bandlücke  $E_g$  zwischen Leitungs- und Valenzband vorliegt und die Fermi-Energie im intrinsischen Fall in dieser Bandlücke liegt. Die Bandlücke kann zwischen einigen 100 meV und über 4 eV liegen. Die oxidischen Halbleiter, die in dieser Arbeit untersucht werden, weisen Bandlücken  $E_g > 4$  eV auf. Der Transport von Ladungsträgern in diesen *wide-bandgap* Materialien ist durch Dotierung möglich. Mittels Vakanzen oder absichtlicher Dotierung, z.B. durch Silizium wird die Fermi-Energie erhöht und in die Nähe der Leitungsbandunterkante gebracht. Ist die Donatorkonzentration sehr hoch, können sogenannte Störbänder auf dem Energieniveau der Donatoren, unterhalb der Leitungsbandunterkante entstehen. Diese Störbänder können auch Ladungsträgertransport ermöglichen.

Wenn die Bandlücke groß und kein elektrischer Transport möglich ist, spricht man von Isolatoren. Der Übergang von Halbleitern zu Isolatoren ist fließend und nicht allein durch die Größe der Bandlücke zu charakterisieren. Da in Halbleitern der elektrische Transport im Allgemeinen durch Elektronen  $n$  und Löcher  $p$  geschehen kann, erweitert sich die Formel für die Leitfähigkeit zu  $\sigma = en\mu_n + ep\mu_p$ . In dieser Arbeit werden nur  $n$ -dotierte Halbleiter untersucht, weshalb die Löcherdichte gegen  $p = 0 \text{ cm}^{-3}$  geht und sich die Leitfähigkeit zu  $\sigma = en\mu_n = en\mu$  ( $\mu_n = \mu$ ) vereinfacht.

Analog zu Metallen wird die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit durch die Streuung der Ladungsträger bestimmt. Allerdings weist bei Halbleitern auch die Ladungsträgerdichte  $n$  eine Temperaturabhängigkeit auf. Dabei muss zwischen entarteten und nicht entarteten Halbleitern unterschieden werden.

Bei entarteten Halbleitern liegt eine hohe Dotierung vor, so dass das Fermi-Niveau an der Leitungsbandunterkante oder sogar darüber liegt. Das hat zur Folge, dass die Ladungsträgerdichte nur noch eine vergleichsweise schwache Temperaturabhängigkeit aufweist und der Halbleiter so gut leitet, wie ein Metall.

In  $n$ -dotierten, nicht entarteten Halbleitern können Elektronen aus Valenzband und/oder aus ionisierten Donatoratomen Zustände im Leitungsband besetzen. Da das Fermi-Niveau unterhalb der Leitungsbandunterkante liegt, folgt eine Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte, welche auf die Anregung von Elektronen in das Leitungsband zurückzuführen ist. Bei sehr tiefen Temperaturen steht nicht genug Energie zur Verfügung, die Elektronen aus dem Donatorniveau oder Valenzband in das Leitungsband anzuregen. Wird die thermische Anregung durch höhere Temperaturen vergrößert, ist es möglich, dass Elektronen den energetischen Abstand zwischen Donatorniveau und Leitungsband überwinden und Zustände im Leitungsband besetzen. Somit kann Ladungsträgertransport stattfinden. Je höher die Temperatur, desto mehr Elektronen werden angeregt und die Ladungsträgerdichte steigt bis zu dem Punkt, bei dem alle Donatoren ionisiert sind. Dieser Temperaturbereich wird als Störstellenreserve bezeichnet. Da bei solchen Temperaturen die thermische

Anregung für Elektronen aus dem Valenzband noch zu gering ist, nähert sich die Ladungsträgerdichte einem konstanten Wert an. Diesen Bereich nennt man Störstellenerschöpfung. Erst bei sehr hohen Temperaturen, wenn die thermische Anregung ausreicht, um Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband anzuregen, steigt die Ladungsträgerdichte durch den Effekt der Eigenleitung wieder an. Dieser intrinsische Effekt sorgt auch bei undotierten, intrinsischen Halbleitern für die elektrische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen. Die Einschränkung der Ladungsträgerbeweglichkeit lässt sich im Allgemeinen, ähnlich zu den Metallen, in Störstellenstreuung und Phononenstreuung unterteilen. Jedoch gibt es verschiedene Arten von Störstellen und Phononen, welche sich in ihrer Interaktion mit den Elektronen voneinander unterscheiden und daher einzeln betrachtet werden müssen.

### Die Ladungsträgerdichte in nicht entarteten, $n$ -dotierten Halbleitern

Die Frage, ob es sich bei dem zu untersuchenden Halbleiter um einen entarteten oder nicht entarteten Halbleiter handelt, kann bei bekannter Ladungsträgerdichte über verschiedene Methoden ermittelt werden. Zum einen gibt das Mott-Kriterium eine Abschätzung über eine kritische Ladungsträgerkonzentration  $n_c$  oberhalb welcher Entartung vorliegt. Mott vergleicht dabei, basierend auf dem Wasserstoffmodell, den effektiven Bohrradius

$$a^* = 0.53 \frac{\epsilon_0 \epsilon_s}{m^*} \quad (2.6)$$

mit dem Gitterparameter  $a = n^{-3}$  in einem einfachen kubischen System aus einfach ionisierten Atomen. Dabei ist  $\epsilon_0 \epsilon_s$  die Dielektrizitätskonstante des Materials für niederfrequente elektrische Felder. In einem Halbleiter findet der Übergang zum metallischen (entarteten) Zustand statt, wenn die Wellenfunktionen der Grundzustände von ionisierten Donatoratomen überlappen. Nimmt man an, dass jedes Donatoratom ein Elektron abgibt so findet sich für die kritische Ladungsträgerkonzentration 100

$$n_c = \left( \frac{m^* e^2}{16\pi \epsilon_0 \epsilon_s \hbar^2} \right)^3. \quad (2.7)$$

Hier ist  $e$  die Elementarladung und  $\hbar$  das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum. Weiterhin lässt sich die Fermi-Energie berechnen, um eine Aussage über die relative Lage zur Leitungsbandunterkante treffen zu können. Für ein Fermi-Gas bei  $T = 0$  K gilt:

$$n = \int_0^\infty D(E) f(T, E) dE \quad (2.8)$$

mit der Zustandsdichte  $D(E)$  und der Fermi-Dirac-Verteilung  $f(T, E)$ . Die Fermi-Dirac-Verteilung beschreibt die Besetzungswahrscheinlichkeit der Fermionen. Bei  $T = 0$  K handelt es sich um eine Stufenfunktion. Für  $T > 0$  K weicht die Funktion auf, mit  $f(T > 0 \text{ K}, 0 \text{ eV}) = 0.5$ . Die Zustandsdichte für dreidimensionale Elektronengase lautet

$$D(E)_{3D} = \frac{(2m^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E}. \quad (2.9)$$

Um die relative Lage des Fermi-Niveaus bezüglich der Leitungsbandunterkante  $E_F - E_C$  bei bekannter effektiver Masse  $m^*$  und Ladungsträgerdichte  $n$  zu bestimmen muss folgendes Integral gelöst werden:

$$n = \int_0^\infty \frac{(2m^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} \cdot \frac{\sqrt{E + E_F - E_C}}{1 + \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right)} dE \quad (2.10)$$

Alternativ lässt sich die Lage des Fermi-Niveaus relativ zur Leitungsbandunterkante  $E_C$  berechnen. Hierbei bedient man sich dem analytischen Ausdruck nach Nilsson [101], welcher das reduzierte chemische Potential  $\eta = (E_F - E_C)/k_B T$  über die Ladungsträgerkonzentration und die effektive Zustandsdichte im Leitungsband  $N_C$  berechnet. Es gilt

$$\eta = \frac{\ln \frac{n}{N_C}}{1 - \left(\frac{n}{N_C}\right)^2} + \nu \left(1 - \frac{1}{1 + (0.24 + 1.08\nu)^2}\right), \quad (2.11)$$

$$\nu = \left(\frac{2\sqrt{\pi} \frac{n}{N_C}}{4}\right)^{3/2}, \quad (2.12) \quad N_C = 2 \left(\frac{2\pi m^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \quad (2.13)$$

mit dem Planck'schen Wirkungsquantum  $h$ . Dieser analytische Ausdruck interpoliert den Übergang von entarteten zu nicht entarteten Halbleitern.

Die freie Ladungsträgerdichte  $n$  in  $n$ -dotierten Halbleitern ergibt sich aus der Differenz der ionisierten Donatoren  $N_D$  und kompensierten Akzeptoren  $N_A$ . Die Donatoren haben eine relative Ionisationsenergie  $E_D - E_F$ , welche die Ionisationswahrscheinlichkeit bei einer gegebenen Temperatur bestimmt. Für  $i$  verschiedene Donatoren mit ihren Dichten  $N_{Di}$ , Ionisationsenergien  $E_{Di}$  und einer gesamten Akzeptordichte kann die Ladungsträgerkonzentration über die Ladungsneutralitätsgleichung wie folgt berechnet werden

$$n = \sum_i \frac{N_{Di}}{1 + 2 \exp\left(-\frac{E_{Di} - E_F}{k_B T}\right)} - N_A. \quad (2.14)$$

Bei den unterschiedlichen Donatoren kann es sich beispielsweise um eine gewollte Dotierung durch Silizium und ungewollten Störstellen, wie z.B. Sauerstoffvakanz, handeln. Die energetische Lage der Donatorniveaus, sowie die Dichte der Donatoren und Akzeptoren können durch eine temperaturabhängige Messung der Ladungsträgerdichte und dem anschließenden Fit mittels Gl. (2.14) bestimmt werden. Der Einfluss der Donatordichte  $N_D$  und Ionisierungsenergie  $E_D$  auf einen Summanden in Gleichung (2.14) ist beispielhaft in Abb. 2.8 gezeigt.

## Die Elektronenbeweglichkeit in $n$ -dotierten Halbleiter

Die Elektronen in  $n$ -dotierten Halbleitern können im Allgemeinen an Phononen und Störstellen streuen. Bei der Interaktion mit Phononen wird zwischen akustischen Phononen, auch Phononen mit Deformationspotential genannt, polaren optischen Phononen und nicht polaren optischen Phononen unterschieden. Bei Störstellen differenziert man im Allgemeinen zwischen elektrisch aktiven und elektrisch inaktiven Störstellen, sowie ausgedehnten

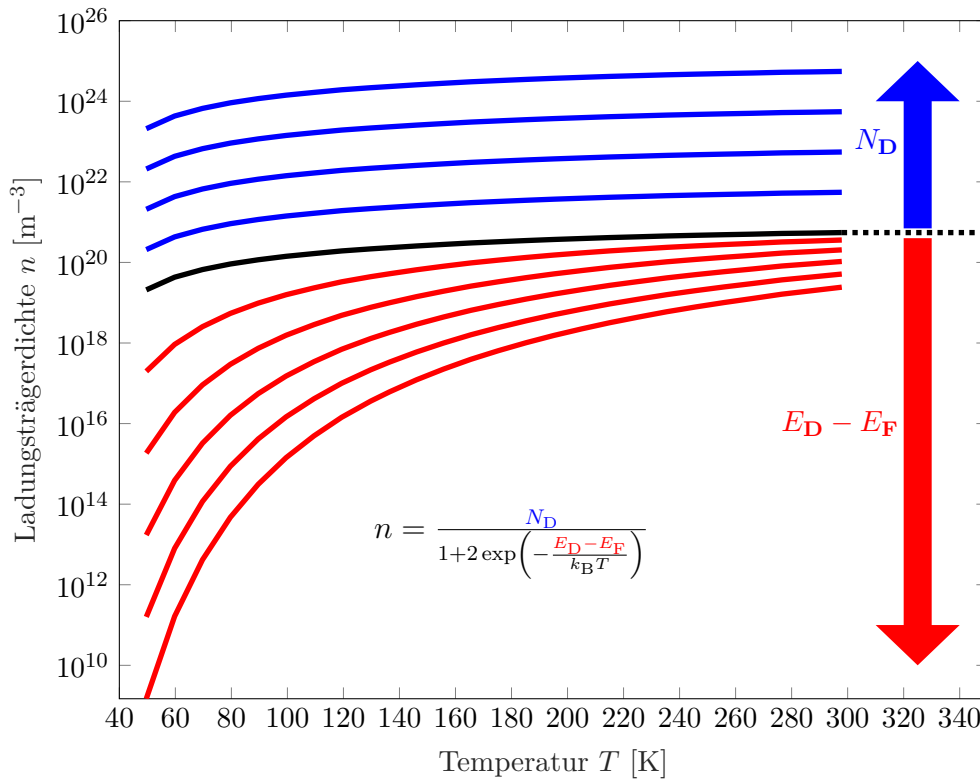


Abbildung 2.8: Exemplarische Darstellung der theoretischen temperaturabhängigen Ladungsträgerdichte  $n$  nach Gl. (2.14) mit  $i = 1$  und  $N_A = 0$ . Die Ladungsträgerdichte steigt mit steigender Donatorkonzentration  $N_D$ . Mit steigender Ionisationsenergie  $E_D$  zeigt die Ladungsträgerdichte eine stärkere Temperaturabhängigkeit.

Gitterfehler. In dieser Arbeit wird vor allem die Streuung an akustischen Phononen, polar optischen Phononen, ionisierten Störstellen (elektrisch aktiv), neutralen Störstellen (elektrisch inaktiv) sowie an planaren Defekten untersucht. Da viele Streuprozesse eine Energieabhängigkeit von den Ladungsträgern aufweisen, berechnet sich die Beweglichkeit über eine Gewichtung nach der Fermi-Verteilung  $f(E)$  und der Zustandsdichte ( $\text{DOS}(E^{3/2})$ ) zu

$$\mu = \frac{e \langle \tau_m \rangle}{m^*} = \frac{e}{m^*} \frac{\int_0^\infty E^{3/2} \tau_m(E) f(E) dE}{\int_0^\infty E^{3/2} f(E) dE}. \quad (2.15)$$

Die gesamte Streurrate der Ladungsträger wird analog zu den Metallen über die Matthiessche Regel bestimmt. Im folgenden werden die einzelnen Streumechanismen vorgestellt.

### Streuung an Akustischen Phononen

Bei akustischen Phononen handelt es sich um eine kohärente Bewegung der Atome im Kristallgitter um ihre Ruhelage. Akustische Phononen sind im Vergleich zu optischen Phononen eher langwellig. Dadurch kommt es bei nebeneinander liegenden Atomen im Gitter

zu einer vergleichsweise geringen relativen Auslenkung, welche auch über eine Verspannung bzw. Deformation des Kristalls beschrieben werden kann. Daher findet man in der Literatur auch den Begriff Deformationspotential im Zusammenhang mit akustischer Phononenstreuung. Elektronen können mit diesen langwelligen akustischen Phononen elastisch streuen. Die Streurate der Streuung von Elektronen mit akustischen Phononen, kann mittels folgender Gleichung beschrieben werden [102]

$$\frac{1}{\tau_{\text{DP}}} = \frac{\sqrt{2}m^{*3/2}k_{\text{B}}TD_{\text{DP}}^2}{\pi\hbar^4\rho\nu_{\parallel}^2}E^{1/2}. \quad (2.16)$$

Hier ist  $D_{\text{DP}}$  das akustische Deformationspotential in der Einheit eV,  $\rho$  die Dichte und  $\nu_{\parallel}$  die Schallgeschwindigkeit des Festkörpers. Die Energie der Elektronen wird durch  $E$  beschrieben und der Term  $k_{\text{B}}T$  bestimmt die Besetzung der Phononmoden. Theoretische temperaturabhängige Beweglichkeiten für verschiedene Deformationspotentiale sind in Abb. 2.9 (a) gezeigt.

### Streuung an optischen Phononen

Bei optischen Phononen handelt es sich um eine inkohärente Bewegung der Atome im Kristallgitter um ihre Ruhelage. Optische Phononen treten nur in Festkörpern mit einer Gitterbasis von wenigstens zwei Atomen auf und können beispielsweise durch Infrarotstrahlung angeregt werden. Abhängig von ihrer relativen Bewegung kann in transversale und longitudinale optische Phononen unterschieden werden. Die Wechselwirkung von Elektronen mit optischen Phononen ist inelastisch, es findet ein Energieübertrag statt.

Weiterhin kann zwischen nicht polar optischen und polar optischen Phononen unterschieden werden. Polare optische Phononen treten in polaren Materialien auf, also Festkörpern bestehend aus Atomen, welche ionische Bindungen ausbilden. Dazu gehören eine Vielzahl der III-V und II-VI Verbindungshalbleitern. Auch die in dieser Arbeit untersuchten oxidischen Halbleiter weisen, zumindest zum Teil, ionische Bindungen auf. Weiterhin wurden polare optische Phononen als dominanter Streumechanismus bei hohen Temperaturen für  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  voraus gesagt [103] und experimentell bestätigt [33, 104].

Eine Beschreibung der Streurate von Elektronen mit polaren und nicht polaren optischen Phononen kann in [102] gefunden werden. Für die Streurate an nicht polaren optischen Phononen gilt

$$\frac{1}{\tau_{\text{NOP}}} = \frac{D_{\text{NOP}}^2 m^{*3/2}}{\sqrt{2}\pi\rho\hbar^2} E_{\text{NOP}}^{-1} G(E) \quad (2.17)$$

$$G(E) = N(E_{\text{NOP}})\sqrt{E + E_{\text{NOP}}} + [(N(E_{\text{NOP}}) + 1)\sqrt{E - E_{\text{NOP}}}]_{E \geq E_{\text{NOP}}} \quad (2.18)$$

mit der Phonon-Verteilungsfunktion  $N(E_{\text{NOP}}) = 1/[\exp(E_{\text{NOP}}/k_{\text{B}}T) - 1]$  und dem Wechselwirkungskoeffizient  $G(E)$ , welcher den möglichen Energieübertrag beim inelastischen Streuprozess beschreibt. Der Einfluss der nicht polaren optischen Phononen auf den Transport der Elektronen wird abermals über ein Deformationspotential  $D_{\text{NOP}}$  in Einheiten von eV/cm beschrieben, welches von Phononen mit der mittleren Energie  $E_{\text{NOP}}$  erzeugt wird. Der Einfluss dieser Parameter auf die Beweglichkeit ist in Abb. 2.9 (b) exemplarisch dargestellt. Der zweite Term der Gleichung charakterisiert die Wechselwirkung bei Phononemission und ist daher nur für hohe Elektronenenergien mit  $E \geq E_{\text{NOP}}$  gültig.

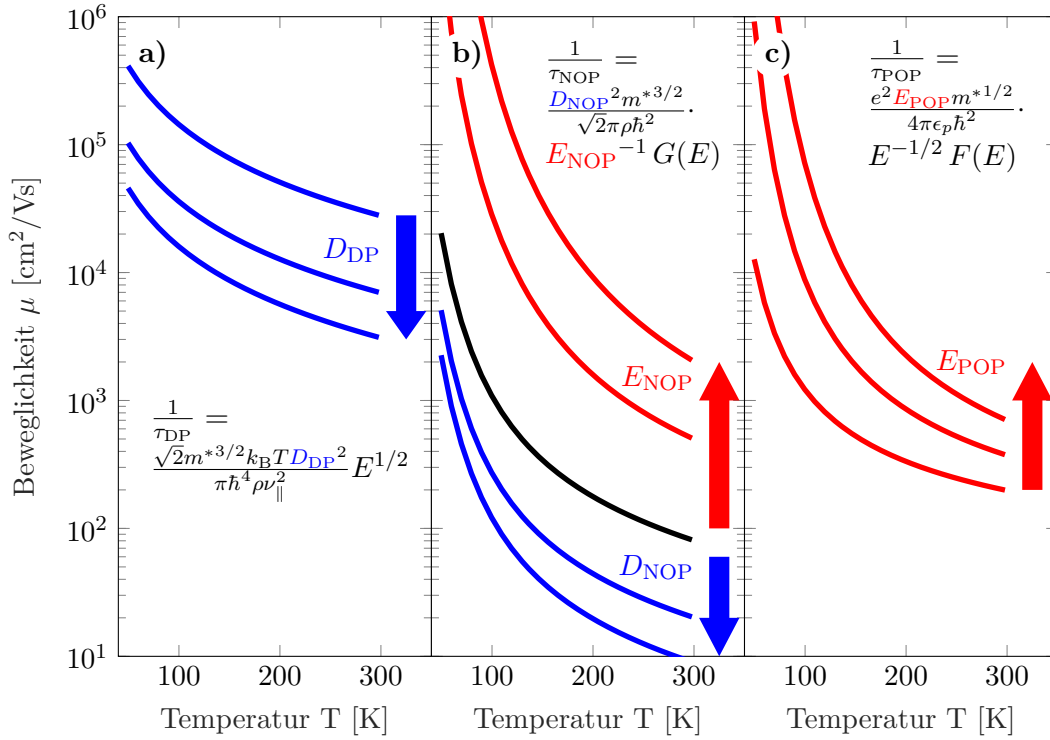


Abbildung 2.9: Exemplarische Darstellung der theoretischen temperaturabhängigen Beweglichkeit für Elektron-Phonon-Streuung. (a) Die Beweglichkeit für Streuung an akustischen Phononen nach Gl. (2.16) für verschiedene akustische Deformationspotentiale  $D_{\text{DP}}$  ist gezeigt. (b) Der Einfluss unterschiedlicher Deformationspotentiale  $D_{\text{NOP}}$  und mittlerer Phononenenergien  $E_{\text{NOP}}$  für die Streuung an nicht-polaren optischen Phononen nach Gl. (2.17) ist dargestellt. (c) Hier ist die Beweglichkeit für Streuung an polaren optischen Phononen mit verschiedenen mittleren Energien  $E_{\text{POP}}$  nach Gl. (2.19) abgebildet.

Die Streurrate polarer optischer Phononen kann durch folgende Formel beschrieben werden

$$\frac{1}{\tau_{\text{POP}}} = \frac{e^2 E_{\text{POP}} m^{*1/2}}{4 \pi \epsilon_p \hbar^2} E^{-1/2} F(E) \quad (2.19)$$

$$F(E) = N(E_{\text{POP}}) \cdot \left[ \sqrt{1 + \frac{E_{\text{POP}}}{E}} - \frac{E_{\text{POP}}}{E} \sinh^{-1} \left( \sqrt{\frac{E}{E_{\text{POP}}}} \right) \right] + [N(E_{\text{POP}}) + 1] \cdot \left[ \sqrt{1 - \frac{E_{\text{POP}}}{E}} + \frac{E_{\text{POP}}}{E} \sinh^{-1} \left( \sqrt{\frac{E}{E_{\text{POP}}}} - 1 \right) \right]_{E \geq E_{\text{POP}}} \quad (2.20)$$

Hier ist  $F(E)$  der Wechselwirkungskoeffizient für die polare optische Phononenstreuung und  $\epsilon_p^{-1} = 1/(\epsilon_\infty \epsilon_0) - 1/(\epsilon_s \epsilon_0)$  mit der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_\infty \epsilon_0$  für hohe Frequenzen. Die Wechselwirkung der Elektronen mit den Phononen wird durch Phononen mit einer mittleren Energie von  $E_{\text{POP}}$  beschrieben. Die Beweglichkeit für Streuung an polaren optischen Phononen mit verschiedenen mittleren Energien ist beispielhaft in Abb. 2.9 (c) gezeigt. Der zweite Term der Gleichung charakterisiert auch hier den Phononenemissionsprozess, welcher für hohe Elektronenenergien  $E \geq E_{\text{NOP}}$  auftritt.

Für entartete Halbleiter gilt diese Formel nicht mehr, da sich das Abschirmpotential der freien Elektronen ändert und somit die Wechselwirkung mit den polaren Phononen beeinflusst wird. Für Streuung von Elektronen an polaren optischen Phononen kann die Rate folgendermaßen berechnet werden [105, 106]

$$\frac{1}{\tau_{\text{POP,deg}}} = \frac{e\hbar}{4\alpha E_{\text{POP}} m^*} \left[ \exp\left(\frac{E_{\text{POP}}}{k_B T}\right) + 1 \right]. \quad (2.21)$$

Hier ist  $\alpha = \sqrt{m^*} e^2 / (\epsilon_p 4\pi\hbar \sqrt{2E_{\text{POP}}})$  die Kopplungskonstante.

### Streuung an neutralen Störstellen

Durch das Einbringen von Fremdatomen in den Kristall können Störstellen entstehen. Wenn die Fremdatome einen gleichwertigen Platz im Gitter einnehmen und alle Bindungselektronen binden, geben die Fremdatome keine Elektronen frei. Da die elektrische Ladung lokal neutral bleibt, bilden die Fremdatome sogenannte neutrale Störstellen. Die neutralen Störstellen stellen sogenannte Punktdefekte dar, die das Kristallgitter stören, wodurch die Bloch-Welle der freien Elektronen verändert wird. Da die Wechselwirkung keinen Energieübertrag erzeugt, gehört die Streuung von Elektronen an neutralen Störstellen zu den elastischen Streuprozessen. Die Beschreibung rührt von der Streuung niederenergetischer Elektronen als Materiewelle an wasserstoffähnlichen Defekten her. Die Streurrate kann über folgende Formel berechnet werden [107]

$$\frac{1}{\tau_{\text{NI}}} = \frac{80 N_{\text{NI}} \pi \epsilon_0 \epsilon_s \hbar^3}{e^2 m^{*2}}. \quad (2.22)$$

Die Streurrate hängt von der Dichte der Neutralen Störstellen  $N_{\text{NI}}$  im Kristall ab. Die Abhängigkeit für die Beweglichkeit ist exemplarisch in Abb. 2.10 (a) gezeigt.

### Streuung an ionisierten Störstellen

Werden, ähnlich wie bei den neutralen Störstellen, Fremdatome in den Kristall eingebracht (z.B. durch absichtliche oder unabsichtliche Dotierung), die aufgrund ihrer anderen Wertigkeit nicht alle Bindungselektronen aller Bindungspartner im Umfeld binden, können die ungebundenen Elektronen bei ausreichender Anregung die Bindung zum Atom verlassen und Teil des freien Elektronengases werden. Zurück bleibt ein geladenes Atom, welches nun als ionisierte Störstelle ein Coulomb-Potential ausbildet und mit den Elektronen wechselwirkt. Die Beschreibung erfolgt ähnlich der Rutherford Streuung für Ladungen an Coulomb-Feldern. Die Stärke der Wechselwirkung wird durch Abschirmeffekte beeinflusst. So wird das Coulomb-Potential bei einzelnen ionisierten Störstellen durch das umgebene



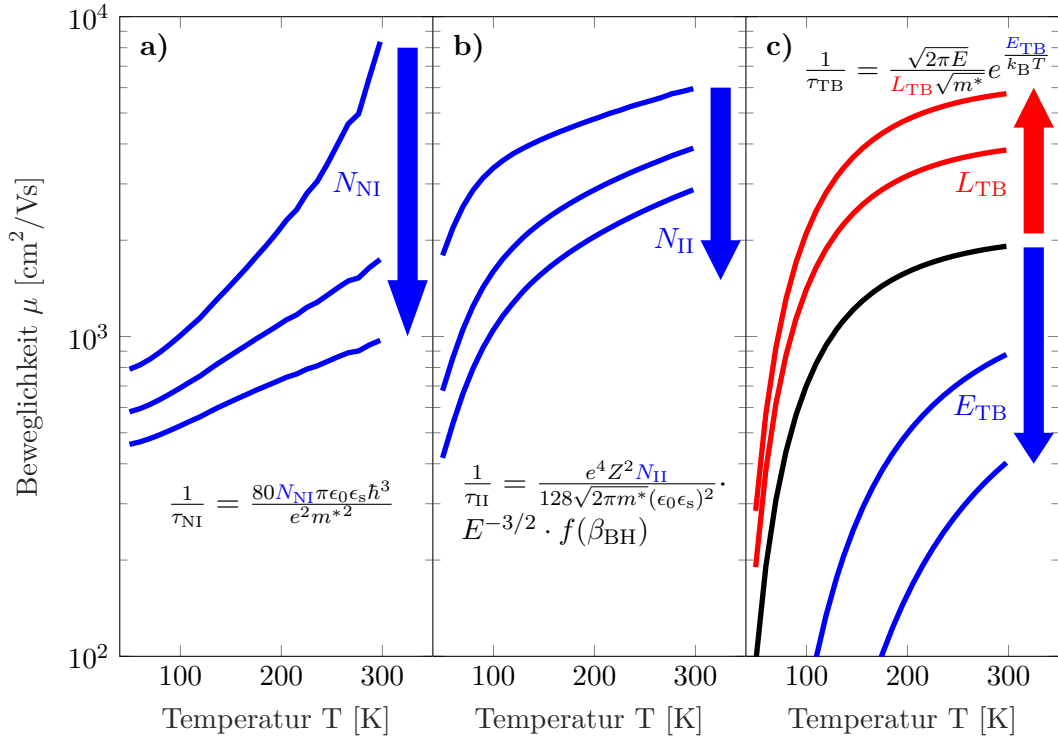


Abbildung 2.10: Exemplarische Darstellung der theoretischen temperaturabhängigen Beweglichkeit für Streuung an neutralen Störstellen (a), ionisierten Störstellen (b) und planaren Defekten (c). In (a) ist der nach Gl. (2.22) berechnete Einfluss der neutralen Störstellendichte  $N_{\text{NI}}$  dargestellt. In (b) wird die Abhängigkeit unterschiedlicher ionisierter Störstellendichten  $N_{\text{II}}$  auf die Beweglichkeit nach Gl. (2.23) gezeigt. In (c) ist die Beweglichkeit durch planaren Defekte für verschiedene Barrierenhöhen  $E_{\text{TB}}$  und mittlere Abstände zwischen den Grenzflächen  $L_{\text{TB}}$  nach Gl. (2.27) abgebildet.

Elektronengas abgeschirmt. Bei hohen Konzentrationen der ionisierten Störstellen können sich Raumladungszonen ausbilden, welche auch eine abschirmende Wirkung haben. Da sich die Abschirmungseffekte unterscheiden und die Höhe der Konzentration der ionisierten Störstellen mit der Ladungsträgerdichte korreliert, berechnet sich die Streurrate für nicht-entartete und entartete Halbleiter unterschiedlich. Für die Streuung von Elektronen an ionisierten Störstellen in nicht entarteten Halbleitern gilt die Brooks-Herring-Formel [107, 108]

$$\frac{1}{\tau_{\text{II}}} = \frac{e^4 Z^2 N_{\text{II}}}{128 \sqrt{2\pi} m^* (\epsilon_0 \epsilon_s)^2} E^{-3/2} \cdot \left[ \log(1 + \beta_{\text{BH}}^2) - \frac{\beta_{\text{BH}}^2}{(\beta_{\text{BH}}^2 + 1)} \right] \quad (2.23)$$

mit der Dichte an ionisierten Störstellen  $N_{\text{II}}$ , dem Ionisationsgrad  $Z$  und dem Wechselwirkungskoeffizienten  $\beta_{\text{BH}}$  welcher von der Debye-Länge  $L_D = \sqrt{k_B T \epsilon_s / (e^2 n)}$  wie folgt

abhängt

$$\beta_{\text{BH}} = \frac{2m^*}{\hbar} \left( \frac{6k_{\text{B}}T}{m^*} \right)^{1/2} L_{\text{D}}. \quad (2.24)$$

Die Debye-Länge beschreibt dabei die charakteristische Länge, bei der das elektrische Potential der ionisierten Störstelle auf das  $1/e$ -fache abgefallen ist. Bei tiefen Temperaturen frieren die Störstellen ein und die ionisierte Störstellendichte  $N_{\text{II}}$  ist abhängig von der Temperatur. Dadurch ändert sich das elektrische Potential der ionisierbaren Störstellen, was auch die Wechselwirkung mit den Elektronen ändert. Dies hat zur Folge, dass die  $\mu \propto E^{3/2}$  Abhängigkeit bei temperaturabhängigen Experimenten nicht sofort ersichtlich ist. Eine beispielhafte Darstellung für die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit ist in Abb. 2.10 (b) gezeigt.

Für die Streuung von Elektronen an ionisierten Störstellen in entarteten Halbleitern gilt eine variierte Brooks-Herring-Formel [106, 109, 110]

$$\frac{1}{\tau_{\text{II,deg}}} = \frac{e^4 Z^2 N_{\text{II}} m^*}{24\pi^3 (\epsilon_0 \epsilon_{\text{s}})^2 \hbar^3} \cdot \left[ \log \left( 1 + \beta_{\text{BH,deg}}^2 \right) - \frac{\beta_{\text{BH,deg}}^2}{(\beta_{\text{BH,deg}}^2 + 1)} \right] \quad (2.25)$$

mit dem veränderten Wechselwirkungskoeffizienten

$$\beta_{\text{BH,deg}} = \frac{3^{1/3} 4\pi^{8/3} \epsilon_0 \epsilon_{\text{s}} \hbar^2 n^{1/3}}{e^2 m^*}. \quad (2.26)$$

### **Streuung an planaren Defekten (Potentialbarrieren)**

Beim Wachstum eines Kristalls kann es lokal zu unterschiedlichen räumlichen Orientierungen des Gitters kommen. An der Berührungsfläche dieser verdrehten Gitterorientierungen bildet sich in Folge der Symmetrieänderung ein zweidimensionaler Gitterfehler (planarer Defekt) aus. Ist die Kristallstruktur beider Gitter gleich und nur unterschiedlich ausgerichtet, so spricht man von Kristalliten oder Körnern, welche durch Korngrenzen voneinander getrennt sind. Einen Spezialfall bilden hier Kristalle mit verringerter Symmetrie, wie beispielsweise  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Wachsen zwei gleiche Kristallite, beispielsweise spiegelverkehrt aneinander, so bildet sich eine Zwillingsgrenze zwischen den beiden Kristalliten aus. Für die Ladungsträger stellen diese Grenzflächen Potentialbarrieren mit einem mittleren Abstand dar. John Y. W. Seto hat im Jahr 1975 [111] durch Experimente mit polykristallinem Silizium einen analytischen Ausdruck für die Ladungsträgerbeweglichkeit entwickelt. Es wurde gezeigt [112], dass der von Seto entwickelte Formalismus auch für die Beschreibung von Ladungsträgerstreuung an Zwillingsgrenzen verwendet werden kann. Mit der Barrierenhöhe  $E_{\text{TB}}$  und dem mittleren Abstand zwischen zwei Grenzflächen  $L_{\text{TB}}$  kann die Streurrate wie folgt beschrieben werden

$$\frac{1}{\tau_{\text{TB}}} = \frac{\sqrt{2\pi E}}{L_{\text{TB}} \sqrt{m^*}} \exp \left( \frac{E_{\text{TB}}}{k_{\text{B}}T} \right). \quad (2.27)$$

Der Einfluss verschiedener Barrierenhöhen und mittleren Abstände der Grenzflächen auf die temperaturabhängige Beweglichkeit ist in Abb. 2.10 (c) dargestellt.

## Die Boltzmannsche Transportgleichung und die Relaxationszeit-Näherung

Die Boltzmannsche Transportgleichung stammt aus der Gastheorie und kann genutzt werden, um die Kinetik eines Gases zu beschreiben. Die Gleichung ist auch auf das freie Elektronengas in einem Festkörper übertragbar und ermöglicht es, die Transporteigenschaften der Ladungsträger zu beschreiben. Dabei wird die im thermischen Gleichgewicht gültige Fermi-Dirac-Verteilung

$$f_0(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (2.28)$$

für den Fall des thermischen Ungleichgewichts  $f(E)$  bestimmt. Man geht davon aus, dass die Störung minimal ist und über  $f = f_0 + f_1$  beschrieben werden kann. Für ein Teilchen am Punkt  $\vec{r}$  mit dem Wellenvektor  $\vec{k}$  zur Zeit  $t$  genügt die Verteilungsfunktion  $f(E)$  der Boltzmannschen Transportgleichung

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\vec{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \dot{\vec{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Kollision}}. \quad (2.29)$$

Mit den semiklassischen Ausdrücken für die Bewegung und Energie der Ladungsträger

$$\dot{\vec{r}} = \vec{v}_{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}}, \quad \hbar \dot{\vec{k}} = -e \left( \vec{E} + \vec{v}_{\vec{k}} \times \vec{B} \right), \quad (2.30)$$

wobei  $\vec{v}_{\vec{k}}$  die Geschwindigkeit,  $\vec{E}$  das elektrische Feld und  $\vec{B}$  das magnetische Feld beschreibt, findet sich für den stationären Fall der Ausdruck

$$\vec{v}_{\vec{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} - \frac{e}{\hbar} \left( \vec{E} + \vec{v}_{\vec{k}} \times \vec{B} \right) \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Kollision}}. \quad (2.31)$$

An Formel [2.31](#) ist erkennbar, dass die Bewegung der Ladungsträger mit den externen Feldern, sowie dem Kollisionsterm korreliert. Der Kollisionsterm beschreibt die Wechselwirkung durch Streuung der Ladungsträger. Um die Boltzmannsche Transportgleichung zu lösen, kann man sich der Relaxationszeit-Näherung bedienen

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Kollision}} = \frac{f_0(E) - f(E)}{\tau(E)} \quad (2.32)$$

Löst man die Boltzmannsche Transportgleichung, so ist es möglich die elektrische Stromdichte  $\vec{J}$  und thermische Stromdichte  $\vec{Q}$  in einem Material zu beschreiben

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi^3} \int \vec{v}_{\vec{k}} f(E_{\vec{k}}) d\vec{k}, \quad (2.33)$$

$$\vec{Q} = \frac{1}{4\pi^3} \int (E_{\vec{k}} - E_F) \vec{v}_{\vec{k}} f(E_{\vec{k}}) d\vec{k}. \quad (2.34)$$

Lässt sich weiterhin die Relaxationszeit durch den einfachen Zusammenhang  $\tau \propto E^r$  mit dem Streufaktor  $r$  beschreiben, so findet man für die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und den Hall-Widerstand  $R_H$  die Transportkoeffizienten

$$\sigma = \frac{e^2 n}{m^*} \langle \tau \rangle, \quad R_H = \frac{1}{ne} \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2}, \quad (2.35)$$

mit

$$\langle \tau^m E^n \rangle = \frac{\int_0^\infty (\tau^m E^n) E D(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE}{\int_0^\infty E D(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE}, \quad (2.36)$$

und der Zustandsdichte  $D(E)$ . Der Ausdruck  $r_H = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2}$  wird in der Literatur auch als Hall-Streufaktor  $r_H$  bezeichnet. Der Term  $r = \frac{\langle \tau E \rangle}{\langle \tau \rangle} - \frac{5}{2}$  wird als Streufaktor bezeichnet.

### Der Einfluss inelastischer Stöße

Die Streuung der Ladungsträger an optischen Phononen ist inelastischer Natur. Auch die Wechselwirkung mit planaren Defekten ist inelastisch, da es sich quantenmechanisch um einen Tunnelprozess durch eine Potentialbarriere handelt. Durch die Wechselwirkung der Ladungsträger ändert sich ihre Energie. Im Jahr 2000 hat J.-L. Farvacque [113] über die Lösung der Boltzmannschen Transportgleichung gezeigt, dass die Änderung der Energie

$$f(E) - f_0(E) = \frac{\partial f(E)}{\partial E} \vec{v}_E \cdot \frac{B_E}{2} \quad (2.37)$$

durch den Parameter  $B_E$  beschrieben werden kann. Für Absorption (+) und Emission (−) von Energie  $\hbar\omega$  kann die Korrektur für die Ladungsträger durch eine relative Verschiebung der Fermi-Verteilungsfunktion berechnet werden

$$B^\pm = \frac{f_0(E_{\vec{k}} \pm \hbar\omega) - f_0(E_{\vec{k}})}{\hbar\omega \left( \frac{\partial f_0}{\partial E} \right)_{E_{\vec{k}}}}. \quad (2.38)$$

Der Korrekturterm skaliert mit der inelastischen Streurrate und es gilt

$$\frac{1}{\tau_{\text{inelast., korr.}}} = \frac{B^\pm}{\tau_{\text{inelas.}}} \quad (2.39)$$

Die Korrektur erlaubt, die inelastische Streuung an optischen Phononen und planaren Defekten über die Relaxationszeitnäherung und die Boltzmannsche Transportgleichung zu beschreiben.

## 2.5 Thermoelektrischer Transport und die Transportgleichungen

Als thermoelektrischen Transport versteht man die Wechselwirkung zwischen thermischen und elektrischen Transport. Dabei wird zwischen dem Seebeck-Effekt, Peltier-Effekt und Thomson-Effekt unterschieden. Beim Seebeck-Effekt entsteht eine elektrische Spannung zwischen zwei Punkten eines elektrischen Leiters, wenn zwischen diesen Punkten eine Temperaturdifferenz vorliegt. Beim Peltier-Effekt entsteht eine Temperaturdifferenz zwischen zwei Punkten eines elektrischen Leiters, wenn zwischen diesen Punkten ein elektrischer Strom fließt. Als Thomson-Effekt versteht man die Änderung des Wärmetransports eines elektrischen Leiters, wenn durch diesen ein elektrischer Strom fließt.

In dieser Arbeit wird der thermoelektrische Transport durch den Seebeck-Effekt charakterisiert, weshalb im folgenden vornehmlich dieser beschrieben wird.

## Allgemeine Phänomenologie des Seebeck-Effekts

Der Seebeck-Effekt tritt auf, wenn eine Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen zwei Punkten eines elektrischen Leiters existiert. Das hat zur Folge, dass zwischen diesen Punkten eine elektrische Spannung, die sogenannte Thermospannung  $U_{\text{th}}$ , entsteht. Als Seebeck-Koeffizient  $S$  wird der Proportionalitätsfaktor zwischen Thermospannung und Temperaturdifferenz bezeichnet. Eine Skizze zur Veranschaulichung ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Im Folgenden wird von einem warmen und einem kalten Kontakt gesprochen, um die Temperaturdifferenz zu beschreiben.

Die freien Ladungsträger haben aufgrund der Temperaturerhöhung am warmen Kontakt eine höhere mittlere Energie, im Vergleich zum kalten Kontakt. Aufgrund der Temperaturänderung entlang des elektrischen Leiters entsteht ein Diffusionsstrom der Ladungsträger vom warmen zum kalten Kontakt. Der Diffusionsstrom rührt von der höheren mittleren Energie der Ladungsträger her und hat zur Folge, dass die Wahrscheinlichkeit der Bewegung vom warmen zum kalten Kontakt höher ist, als vom kalten zum warmen Kontakt. Es entsteht eine Trennung von Ladungsträgern entlang der Temperaturdifferenz, was ein elektrisches Feld zur Folge hat und als elektrische Spannung gemessen werden kann. Gehen wir davon aus, dass die Temperaturdifferenz über einem Material A besteht und die entstehende Thermospannung gemessen werden soll, so besteht die Temperaturdifferenz auch zwischen den Messspitzen unserer Messapparatur, wenn diese das Untersuchungsobjekt berührt. Als Folge, tritt der Seebeck-Effekt auch über der Messapparatur auf und die Thermospannung des Materials A und der Messapparatur (Material B) überlagern sich destruktiv. Ist Material A und B gleich, so kann keine Thermospannung gemessen werden. Der Seebeck-Koeffizient wird also immer relativ zwischen zwei Materialien bestimmt

$$U_{\text{th}} = (S_B - S_A)\Delta T = S_{B-A}\Delta T. \quad (2.40)$$

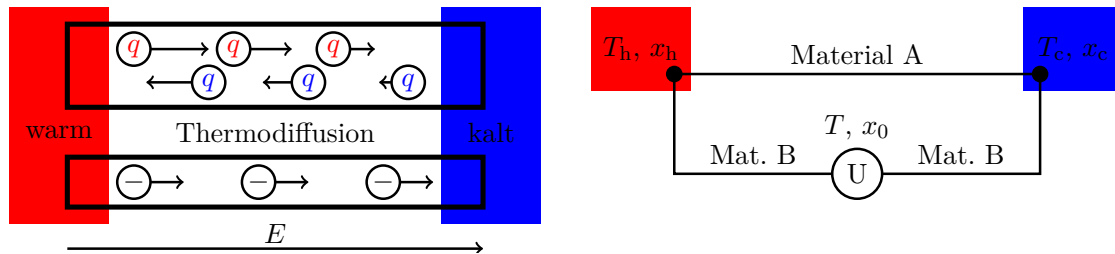


Abbildung 2.11: Die linke Abbildung visualisiert den Thermodiffusionsstrom eines Leiters bei dem zwischen zwei Punkten eine Temperaturdifferenz vorhanden ist. Der Thermodiffusionsstrom erzeugt eine Ladungstrennung und ein entstehendes elektrisches Feld  $E$ . Die rechte Abbildung zeigt eine simple Messgeometrie bei der Temperatur  $T$  und den Einfluss der verschiedenen Materialien A und B. Eine detailliertere Erklärung ist dem Text zu entnehmen.

Der absolute Seebeck-Koeffizient von Metallen liegt in der Regel in der Größenordnung von mehreren  $\mu\text{V}/\text{K}$ , wohingegen der von Halbleitern über  $100 \mu\text{V}/\text{K}$  betragen kann. In dieser

Arbeit wird der Seebeck-Koeffizient von Halbleitern (Material A) bestimmt, als Kontaktmaterial wurde 99% reines Aluminium (Material B) verwendet. Da der Seebeck-Koeffizient der untersuchten Halbleitermaterialien viel größer ist, als der von Aluminium, wird davon ausgegangen, dass der absolute Seebeck-Koeffizient bestimmt wird.

Der Seebeck-Koeffizient ändert sich im Allgemeinen mit der Temperatur  $T$ . In dieser Arbeit wird als Temperatur  $T$  immer die Temperatur des kalten Messpunktes ( $T_c$  in Abb. 2.11) verwendet. Neben dem Anteil der Thermodiffusion, gibt es noch einen so genannten Phononen-Drag Anteil, welcher später erläutert wird.

### Modellbeschreibung des thermodiffusiven Seebeck-Effekts in Halbleitern

Eine Allgemein gültige Formel zur Beschreibung des thermodiffusiven Seebeck-Effekts wurde von Cuttler und Mott [114] entwickelt und ist als Mott-Formel bekannt

$$S = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B^2 T}{e} \right) \left( \frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right)_{E=0}. \quad (2.41)$$

Aus Formel (2.41) ist ersichtlich, dass der Seebeck-Koeffizient durch die Menge des Energietransports der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt wird. Der Seebeck-Koeffizient eines Halbleiters wird also sowohl von der Ladungsträgerkonzentration, als auch von deren Beweglichkeit, bzw. von den Streuprozessen im Material abhängig sein.

R. Stratton [115] hat, ausgehend von der Boltzmannschen Transportgleichung mithilfe der Relaxationszeit-Näherung für 3-dimensionale, nicht entartete Halbleiter, einen analytischen Ausdruck für die Beschreibung des Seebeck-Koeffizienten gefunden

$$S_{nd} = -\frac{k_B}{e} \left( r + \frac{5}{2} - \eta \right). \quad (2.42)$$

Hier ist  $r$  der Streuparameter aus der Relaxationszeit-Näherung und  $\eta = \frac{E_F - E_C}{k_B T}$  das reduzierte chemische Potential. Formel (2.42) lässt erkennen, dass bei Temperaturen, wo Streuzeiten mit steigender Temperatur zunehmen ( $r > 0$ ), eine Erhöhung des Betrags des Seebeck-Koeffizienten zu erwarten ist (bsp. bei Streuung der Elektronen an ionisierten Störstellen). Weiterhin sorgen geringe Ladungsträgerdichten, bzw. ein größerer Abstand zwischen Fermi-Energie und Leitungsbandminimum, ebenfalls für eine Erhöhung des Betrags des Seebeck-Koeffizienten.

Ein vergleichbarer Ausdruck existiert auch für den Fall entarteter Halbleiter [107]

$$S_d = -\frac{k_B}{e} \left( r + \frac{3}{2} \right) \frac{\pi^2}{3} \frac{1}{\eta}. \quad (2.43)$$

Liegen in dem Material mehrere elektrische Transportprozesse vor (beispielsweise elektrische Leitung im Valenz- und Leitungsband in intrinsischen Halbleitern), so setzt sich der Seebeck-Koeffizient folgendermaßen zusammen

$$S_{\text{gesamt}} = \frac{\sum_i \sigma_i S_i}{\sum_i \sigma_i}, \quad (2.44)$$

wobei  $i$  beispielsweise für die elektrische Leitfähigkeit und den Seebeck-Koeffizienten im Valenz- und Leitungsband steht.

## Der Phonon-Drag-Effekt

Wird über einem Festkörper eine Temperaturdifferenz erzeugt entsteht nicht nur ein elektrischer Thermodiffusionsstrom, wie zuvor beschrieben. Auch die Phononen besitzen eine höhere Energie bei höherer Temperatur, im Vergleich zur tieferen Temperatur. Analog zum elektrischen Thermodiffusionsstrom, tritt auch eine Bewegung der Phononen vom warmen zum kalten Kontakt auf. Die Phononen können während dieser Bewegung mit den freien Ladungsträgern wechselwirken, es findet ein Energieübertrag der Phononen auf die freien Ladungsträger statt. Dies hat zur Folge, dass die auftretende Thermospannung erhöht wird, da dieser Effekt die Ladungstrennung fördert.

Die durch diesen Prozess verursachte Änderung des Seebeck-Koeffizienten, wird als Phonon-Drag-Effekt bezeichnet. Der Phonon-Drag-Effekt hat sein Maximum vornehmlich bei tiefen Temperaturen, kann je nach Materialsystem aber auch bis Raumtemperatur und höheren Temperaturen einen bedeutenden Beitrag zum Seebeck-Koeffizienten liefern. Der Grund für die Temperaturabhängigkeit ist [116], dass bei hohen Temperaturen die Phonon-Phonon-Wechselwirkung für einen Ausgleich des Impulses der Phononen sorgt und die Elektron-Phonon-Wechselwirkung keinen Einfluss auf die Ladungsträgertrennung entlang der Temperaturdifferenz hat. Bei sehr tiefen Temperaturen nimmt die Zahl der Phononen ab, was den Phonon-Drag-Effekt wiederum abschwächt. Beide Einflüsse bilden ein Maximum, welches in der Regel bei tieferen Temperaturen (unter  $T = 200$  K) auftritt.

Die geometrischen Abmaße des Materials haben ebenfalls einen Einfluss auf den Phonon-Drag-Effekt. Betrachten wir zwei Quader, A und B, aus dem gleichen Material. Wenn Quader B in der zu untersuchenden Raumrichtung  $x$  kleiner als die mittlere freie Weglänge  $\Lambda$  der Phononen ist ( $x < \Lambda$ ), so wird der Phonon-Drag-Effekt in dieser weniger stark ausgeprägt sein. Die Ursache liegt in der erhöhten Streurrate der Phononen an den Grenzflächen und der dadurch verringerten Lebenszeit. Diese setzt die Wechselwirkungsrate zwischen Ladungsträgern und Phononen herab und somit auch den Effekt des Phonon-Drags.

## 2.6 Wärmeleitung in Halbleitervolumenkristallen

Im Allgemeinen gibt es drei Arten Wärme zu transportieren: Thermische Strahlung, thermische Konvektion und Wärmeleitung. Als thermische Strahlung bezeichnet man die Aufnahme und Abgabe von elektromagnetischer Strahlung, welche mit der Temperatur korreliert. Eine Beschreibung erfolgt über das Stefan-Boltzmann-Gesetz [117]

$$P = \sigma AT^4 \text{ mit } \sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^2} \quad (2.45)$$

mit der Strahlungsleistung  $P$ , der Temperatur  $T$ , der Stefan-Boltzmann-Konstanten  $\sigma$  und der Oberfläche  $A$  des betrachteten Körpers. In dieser Arbeit spielt die thermische Strahlung bei den durchgeführten Versuchen keine Rolle, da die Umgebung des Experiments durch Strahlungsschilde geschützt ist und die geometrischen Abmaße der untersuchten Proben und Messstrukturen, sowie die erzeugten Temperaturänderungen, sehr klein sind.

Bei thermischer Konvektion handelt es sich um einen Transportprozess von Teilchen. Dieser kann also nur in fluiden oder gasförmigen Medien stattfinden und sorgt durch eine Bewegung von Partikeln mit Energie für einen Wärmetransport. In experimenteller Umgebung

von Festkörpern kann dieser Prozess eine Rolle spielen, wenn eine Gasatmosphäre das Messobjekt umgibt. In dieser Arbeit wird der Einfluss ausgeschlossen, da die Wärmeleitungsexperimente in einer Vakuumumgebung durchgeführt wurden ( $p_{\text{Umgebung}} < 10^{-5}$  mbar).

Wärmeleitung tritt in fluiden, gasförmigen oder festen Stoffen auf. In Festkörpern dominiert dieser Prozess den Wärmetransport. Über Phononen und freie Elektronen wird Wärme im Festkörper transportiert. Der eindimensionale Wärmefluss  $\dot{Q}$  in einem Wärmeleiter hängt mit der thermischen Leitfähigkeit  $\lambda$ , der Temperaturdifferenz zwischen zwei Punkten  $\delta T$ , sowie dem Abstand zwischen diesen Punkten  $l$  und der Querschnittsfläche  $A$  folgendermaßen zusammen:

$$\dot{Q} = \lambda \frac{A}{l} \Delta T. \quad (2.46)$$

Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  ist im Allgemeinen ein Tensor, da sich in Festkörpern, beispielsweise aufgrund einer anisotropen Kristallstruktur, die Wärmeleitfähigkeit zwischen den einzelnen Kristallorientierungen unterscheiden können. Eine weitere tensorielle Größe ist die thermische Diffusivität  $D$ . Diese beschreibt die zeitliche Veränderung der räumlichen Verteilung der Temperatur

$$\frac{\partial T(\vec{x}, t)}{\partial t} = \nabla [D(\vec{x}, t) \cdot \nabla T(\vec{x}, t)]. \quad (2.47)$$

Die Wärmeleitfähigkeit und Diffusivität hängen folgendermaßen zusammen

$$\lambda = D \cdot C_V \cdot p. \quad (2.48)$$

Hier ist  $p$  die Dichte des Festkörpers und  $C_V$  die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen. Die spezifische Wärmekapazität ist ein Maß für die Menge der Wärme die im Festkörper gespeichert werden kann

$$C_V = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{V=\text{const.}}. \quad (2.49)$$

Die gesamte Wärmeleitfähigkeit eines Materials setzt sich aus der elektrischen  $\lambda_{\text{El}}$  und phononischen Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{\text{Ph}}$  über  $\lambda = \lambda_{\text{El}} + \lambda_{\text{Ph}}$  zusammen. Aufgrund der geringen Ladungsträgerdichte in Halbleitern dominiert hier die Wärmeleitung über Phononen. Bei Metallen oder stark entarteten Halbleitern, kann die elektrische Wärmeleitfähigkeit einen bedeutenden Beitrag zum Wärmetransport leisten. Da in dieser Arbeit Halbleitermaterialien untersucht werden, wird vor allem die phononische Wärmeleitfähigkeit betrachtet.

Phononen können eine mittlere freie Weglänge  $\Lambda$  zugeordnet werden. Diese beschreibt den mittleren Abstand, um den sich Phononen im Kristallgitter bewegen können ohne gestreut zu werden. Die thermische Diffusivität hängt mit der mittleren freien Weglänge wie folgt zusammen

$$D = \frac{1}{3} v \cdot \Lambda. \quad (2.50)$$

Hier bezeichnet  $v$  die Schallgeschwindigkeit des Materials.



## Streumechanismen des Phononentransports

Der Transport von Phononen im Kristallgitter kann durch verschiedene Wechselwirkungen beeinflusst werden. In Metallen und Halbleitern dominieren im Allgemeinen folgende Streumechanismen: Elektron-Phonon-Wechselwirkung, Phonon-Phonon-Wechselwirkung, Grenzflächenstreuung und Phonon-Störstellen-Streuung. In dieser Arbeit wird die Wärmeleitfähigkeit eines Halbleitervolumenkristalls untersucht. Daher wird vor allem Phonon-Phonon-Wechselwirkung und Phonon-Störstellenstreuung erwartet. Elektron-Phonon-Wechselwirkung ist nur bei extrem stark entarteten/dotierten Halbleitern und Metallen relevant, da hier die nötige Elektronendichte vorhanden ist um den Phononentransport zu beeinflussen. Grenzflächenstreuung tritt in polykristallinen Material, sowie dünnen Schichten oder niederdimensionalen Materialien auf, wo das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis sehr groß ist und die Grenzflächen einen bedeutenden Einfluss auf den Transport haben können. Es wird kein dominanter Einfluss der Grenzflächenstreuung erwartet, da in dieser Arbeit einkristallines Volumenmaterial untersucht wird.

### Phonon-Phonon-Wechselwirkung

Phonon-Phonon-Wechselwirkung tritt vor allem bei hohen Temperaturen auf. Hier ist die Phononendichte sehr hoch und die Wechselwirkung der Phononen miteinander überwiegt. Ein besonderer Fall ist die Phonon-Phonon-Umklapp-Streuung. Dieser kommt vor, wenn zwei Phononen wechselwirken und der Wellenvektor eines Phonons nach der Streuung außerhalb der Brillouin-Zone liegt. Es findet eine Spiegelung des Wellenvektors statt, er wird in die Brillouin-Zone projiziert. Dies hat eine Richtungsänderung zur Folge, der Wellenvektor des Phonons *klappt um*. Die Temperaturabhängigkeit der Phonon-Phonon-Wechselwirkung (Ph-Ph) kann über eine Exponentialfunktion beschrieben werden [118,119]

$$l_{\text{Ph-Ph}} \propto (e^{\Theta_D/2T} - 1). \quad (2.51)$$

Aus Formel (2.51) ist ersichtlich, dass die Wärmeleitfähigkeit und Diffusivität für tiefe Temperaturen exponentiell ansteigt. Eine unendliche hohe Wärmeleitfähigkeit wird aber in der Regel durch Phonon-Störstellen-Streuung unterbunden.

### Phonon-Störstellen-Wechselwirkung

Die Phonon-Störstellen-Wechselwirkung tritt auf, wenn im Kristallgitter Fremdatome oder Punktdefekte vorliegen. Durch eine unterschiedliche Masse wird die Periodizität des Kristallgitters gestört und der Defekt wirkt als Streuzentrum. Ist die Störstelle ionisiert, so kann das entstehende elektrische Feld mit den umliegenden Gitteratomen interagieren und diesen Effekt noch verstärken. Da die Störstellendichte geringer ist als die Phononendichte, beeinflusst die Phononen-Störstellen-Wechselwirkung den Wärmetransport erst bei tiefen Temperaturen, wenn die Phononendichte abnimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Phonon-Störstellen-Wechselwirkung (Ph-Im) lässt sich über

$$l_{\text{Ph-Im}} \propto T^{-4} \quad (2.52)$$

beschreiben. Die Temperaturabhängigkeit gilt für tiefe Temperaturen, da hier die Phononenenergie linear mit der Temperatur zunimmt.

### Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität kann über das Debye-Model mit der Anzahl der Atome  $N$  berechnet werden [\[118\]](#)

$$C_V = 9Nk_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right) \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (2.53)$$

Dieses Modell wurde über die Zustandsdichte der Phononen für isotrope Festkörper mit einatomiger Basis entwickelt. Das besondere an Gleichung [\(2.53\)](#) ist, dass sie die Darstellung der spezifischen Wärmekapazität eines Materials über nur einen materialspezifischen Parameter, der Debye-Temperatur  $\Theta_D$ , erlaubt.

## 3 Materialherstellung und Vorcharakterisierung

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Herstellungsmethoden für die Substrate, Volumen-kristalle und dünnen Schichten. Die Wachstumsmethoden mittels Czochralski-Verfahren, *edge-defined film-fed growth*, *vertical gradient freeze* für Volumenkristalle, sowie metallorga-nische Gasphasenabscheidung für epitaktische dünne Schichten werden vorgestellt. Die in dieser Arbeit untersuchten Volumenkristalle wurden von Dr. Zbigniew Galazka am Leibniz-Institut für Kristallzüchtung in Berlin hergestellt. Die untersuchten dünnen Schichten wur-den von Dr. Günter Wagner und Dr. Andreas Popp, ebenfalls am Leibniz-Institut für Kris-tallzüchtung in Berlin gewachsen. Zusätzlich wird ein Überblick über die Charakterisierung und strukturellen Eigenschaften von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aus der Literatur gegeben.

### 3.1 Herstellung der Volumenkristalle und Substrate

In dieser Arbeit finden Volumenkristalle, sowohl als Messobjekte, sowie als Substrate für das Wachstum dünner Schichten, Verwendung. Das Wachstum von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Volumen-material, welches in dieser Arbeit verwendet wird, erfolgt über das Czochralski-Verfahren (nach Jan Czochralski, 1916). Es findet aber auch schon eine kommerzielle Herstellung von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Volumenmaterial über das so genannte *edge-defined film-fed growth* (EFG), einer Form gebenden Wachstumsmethode, statt. Das Wachstum von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Volumenmateri-al erfolgte sowohl mit der Czochralski Methode, als auch mit der *vertical gradient freeze* (VGF) Methode. Die in dieser Arbeit untersuchten ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Kristalle wurden mittels VGF gewachsen. Eine schematische Darstellung der drei genannten Wachstumsmethoden ist in Abb. 3.1 gezeigt.

#### Das Czochralski-Verfahren

Das Czochralski-Verfahren [120] wird auch als “Ziehen aus der Schmelze” bezeichnet. In einem Tiegel wird eine reine Schmelze aus dem zu wachsenden Material erzeugt (siehe Abb. 3.1 (a)). Dann wird ein zugespitzter Impfkristall mit der gewünschten Kristallori-entierung von oben in die Schmelze gegeben. Der Impfkristall taucht wenige Millimeter in die Schmelze ein und fängt an zu schmelzen, um einen homogenen Übergang zwischen Impfkristall und Schmelze zu bilden. Unter Rotation wird der Impfkristall langsam aus der Schmelze gezogen, sodass die Schmelze langsam an der Grenzschicht zum Impfkristall kristallisieren kann. Das Wachstum kann über die Temperatur, Ziehgeschwindigkeit und Rotationsgeschwindigkeit eingestellt werden. Für die Herstellung von Silizium-Einkristallen ist diese Wachstumsmethode technischer Standard und es werden Kristallsäulen mit über 2 m Länge und 30 cm Durchmesser gewachsen. Für das Wachstum von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liegt

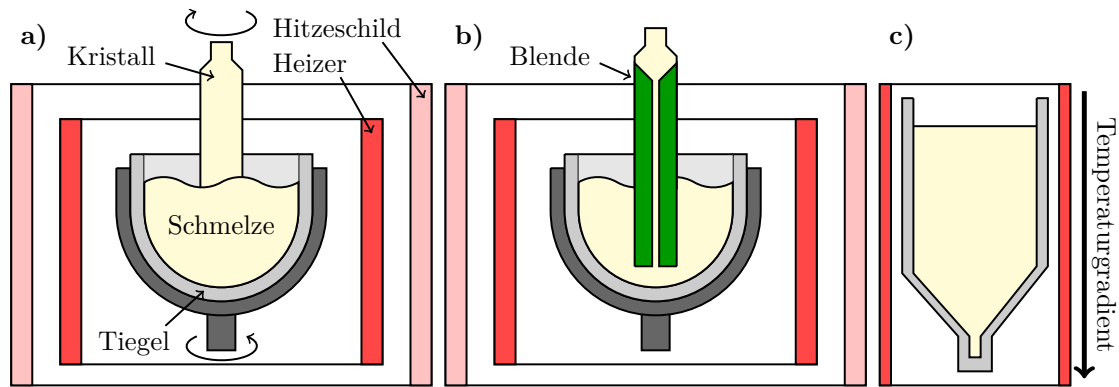


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung für die Czochralski (a), EFG (b) und VGF (c) Wachstumsmethoden.

eine Herausforderung in dem hohen Schmelzpunkt von  $1740\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Wachstumsanlage muss diese hohe Temperatur aushalten können, weshalb beispielsweise der Schmelztiegel aus Iridium gefertigt wird [15, 121, 122]. Rein gewachsenes  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ist elektrisch leitfähig, vermutlich aufgrund von Hintergrunddotierung durch Silizium und Wasserstoff [21]. Für die Herstellung von semi-isolierendem Material wird eine Kompensationsdotierung mit Magnesium vorgenommen [15]. Im Czochralski Verfahren wird eine Dotierung des Materials durch die entsprechende Beigabe des Dotierstoffs zur Schmelze hergestellt.

### Die *edge-defined film-fed growth (EFG)* Methode

Eine weitere bedeutende Wachstumsmethode für die Herstellung von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Volumenmaterial ist die EFG-Methode (Abb. 3.1 (b)) [123]. Hierbei handelt es sich um ein Formgebendes Wachstumsverfahren, bei dem ähnlich zur Czochralski Methode, der Kristall aus der Schmelze gezogen wird. Der Unterschied besteht darin, dass keine Rotation erfolgt und der zu wachsende Kristall durch eine Blende geführt wird, welcher ihn im Wachstum beschränkt und somit formt [124, 125]. Die EFG-Methode erlaubt das gleichzeitige Wachstum mehrerer Kristalle in einer Anlage. Die Form der Blende, sowie die Ziehgeschwindigkeit und Temperatur, beeinflussen die Form des resultierenden Kristalls. Wie bei der Czochralski-Methode, ist auch hier die Wahl des Materials für Tiegel und Blende beim Wachstum von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Iridium.

### Die *vertical gradient freeze (VGF)* Methode

Die Herstellung von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Volumenmaterial erfolgte mittels der VGF Methode (Abb. 3.1 (c)) [126]. Hierbei wird in einem Tiegel eine Schmelze aus den Rohmaterialien erzeugt. Am Boden des Tiegels befindet sich ein Impfkristall in der gewünschten Orientierung. Durch die Erzeugung geeigneter Temperaturgradienten im Tiegel durch separate Heizer, schmilzt der Impfkristall nur teilweise. Die Schmelze wird von unten nach oben über einen langen Zeitraum abgekühlt, so dass sie am Impfkristall kristallisieren kann. Diese Methode findet industrielle Anwendung im Wachstum von Galliumarsenid, Indiumphosphid oder Galliumphosphid.

## 3.2 Wachstumsmethoden für dünne Schichten

Die in dieser Arbeit zu untersuchenden dünnen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten werden homoepitaktisch mittel metallorganischer Gasphasenabscheidung (*metalorganic vapor phase epitaxy* (MOVPE)) auf semi-isolierendem, Mg-dotiertem  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gewachsen. In der Literatur sind auch Arbeiten mit anderen Wachstumsmethoden, wie Laserstrahlverdampfen oder Molekularstrahlepitaxie, zu finden.

### Homoepitaktisches Wachstum durch metallorganische Gasphasenabscheidung (MOVPE)

Für das Wachstum dünner Schichten mittels metallorganische Gasphasenabscheidung (engl.: *metal organic vapor phase epitaxy*, MOVPE) werden zunächst die Substrate vorbereitet [127–129]. Diese werden aus Mg-dotierten  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Volumenkristallen in Größen von 5 x 5 x 0.5 mm<sup>3</sup> oder 10 x 10 x 0.5 mm<sup>3</sup> geschnitten. Die Wachstumsoberfläche (100) wird anschließend chemo-mechanisch poliert und in Aceton und Isopropanol mithilfe von Ultraschall gereinigt. Anschließend werden die Substrate in Sauerstoffatmosphäre für 60 min bei 900 °C bis 1000 °C getempert. Das Tempern entfernt die Oberflächenschäden durch das Polieren und hinterlässt eine terrassenartige Oberfläche mit Stufenhöhen von 0.6 nm. Dies entspricht einer halben Einheitszelle. Beim Polieren kann durch den Stellwinkel ein Fehlschnittwinkel (*miscut-angle*) von 0.1° bis 6° erzeugt werden, welcher die Terrassenbreiten variiert. Wird der Fehlschnittwinkel in [00 $\bar{1}$ ]-Richtung erzeugt, fördern die entstehenden Terrassen das epitaktische Wachstum von hoher kristalliner Qualität. Ein Fehlschnittwinkel in [001]-Richtung fördert die Entstehung von Zwillingsgrenzen [129].

Vor dem Wachstum, kann das Substrat für 5 min in Fluorwasserstoffsäure gegeben werden, um die Oberfläche zu passivieren. Die Substrate werden dann in der Wachstumskammer der MOVPE Anlage der Firma Structured Materials Industries, Inc installiert. Eine schematische Darstellung ist in Abb. 3.2 gezeigt. Als Präkursoren finden Triethyl-Gallium und reiner Sauerstoff Verwendung. Eine Dotierung erfolgt durch Silizium, als Präkursor findet Tetraethyl-Orthosilikat Verwendung. Die Wachstumstemperatur des Substrats ist zwischen 750 °C und 850 °C. Die in dieser Arbeit zu untersuchenden Proben wurden mit Wachstumsgeschwindigkeiten zwischen 1 nm/min und 4 nm/min gewachsen. Neben homoepitaktischem Wachstum von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird auch die Möglichkeit von Heteroepitaxie von Ga<sub>2</sub>(1-x)In<sub>2x</sub>O<sub>3</sub> mittels MOVPE [130–132] oder Homoepitaxie mit Zinn-Dotierung [133–135] untersucht.

### Andere Wachstumsmethoden für dünne Schichten

Auch andere Wachstumsmethoden für die Herstellung dünner Schichten werden erforscht. Eine Übersicht ist beispielsweise in [14] zu finden. So findet zum Beispiel die Molekularstrahlepitaxie [136–140] für die Herstellung homo- und heteroepitaktischer Schichten Anwendung. Weiterhin werden Methoden, wie Laserstrahlverdampfen für homoepitaktische Schichten [141, 142], Magnetron-Sputtern von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [143, 144] oder GaN und thermische Oxidation für polykristalline Schichten [144], chemische Badabscheidung für polykristalline Schichten [145] oder Atomlagendeposition für polykristalline Schichten [146] untersucht.

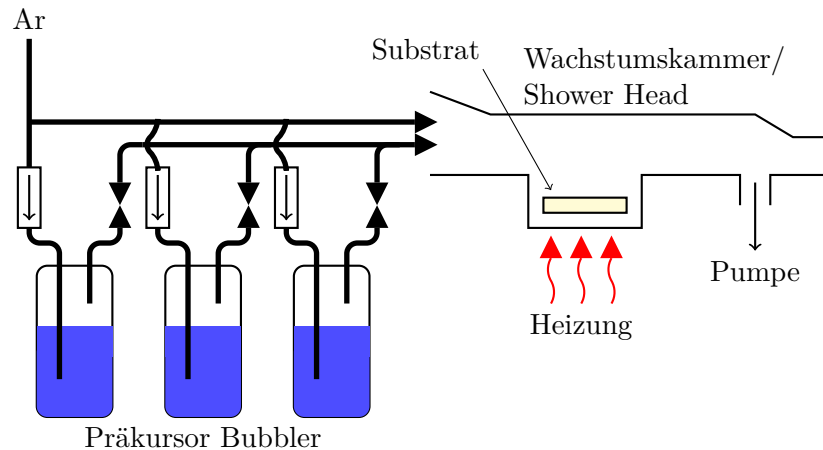


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der metallorganischen Gasphasenabscheidung. Die Reaktionsstoffe befinden sich als Präkursoren in den Bubbler-Gefäßen, durch welche Argon-Gas strömt. Dieses Gas dient auch als Trägergas um die Reaktionsstoffe in die Wachstumskammer zu leiten. Dort werden sie über einen *Shower Head*, ähnlich einem Duschkopf, über dem geheizten Substrat verteilt und können dort binden.

### 3.3 Charakterisierung und strukturelle Eigenschaften

Die strukturellen Eigenschaften, bzw. die Kristallqualität hat einen bedeutenden Einfluss auf die Transporteigenschaften eines Materials. Um Zusammenhänge zwischen der Kristallinität, Dotierung und den Transporteigenschaften verstehen zu können, ist eine Analyse der Kristallcharakterisierung unabdingbar. Dabei müssen nicht nur die elektrisch aktiven Volumenmaterialien und Schichten, sondern auch die Substrate für die dünnen Schichten untersucht und verstanden werden.

#### $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Volumenmaterial

Das in dieser Arbeit verwendete elektrisch leitende Volumenmaterial wurde am Institut für Kristallzüchtung umfassend von Galazka, *et al.* mittels elektrischer Transportmessungen, Elektronenspinresonanz, Differenz-Thermoanalyse, sowie hochauflösender Transmissions-elektronenmikroskopie charakterisiert [121]. Die unterschiedlichen Einflüsse der Wachstumsatmosphäre auf die elektrischen und optischen Eigenschaften, sowie auf die Kristallqualität waren Gegenstand der Untersuchung. Es wurden sowohl defektfreie, als auch mit Vakanzen oder Zwischengitteratomen fehlerhafte Bereiche im Kristall gefunden. Weitere umfangreiche Studien von Galazka, *et al.* haben gezeigt, dass ein perfektes Kristallwachstum von undotiertem  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Mg: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> möglich ist [15]. Die sehr gute Kristallqualität konnte durch Röntgenbeugung nachgewiesen werden. Die elektrischen Eigenschaften von undotiertem Volumenmaterial wurden über einen weiten Temperaturbereich von Irmscher, *et al.* charakterisiert [147]. Zusätzlich wurde gezeigt, dass eine partielle Kompensation der Donatorniveaus auftritt. Die elektrischen Eigenschaften des Volumenmaterials

dienen als Referenzwert für die homoepitaktisch gewachsenen dünnen Schichten. Die in dieser Arbeit untersuchten Volumenkristalle entsprechen hinsichtlich ihrer kristallinen Eigenschaften den Referenzmaterialien, welche in der Literatur bereits untersucht wurden [15, 121, 122, 147, 148].

### Dünne $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten

Durch die Verfügbarkeit von hochqualitativem Substratmaterial, sind die Voraussetzungen erfüllt, um homoepitaktisches Wachstum von elektrisch leitenden Schichten auf isolierenden Substraten durchzuführen. Die strukturellen Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten dünnen Schichten wurden am Institut für Kristallzüchtung mittels hochauflösender Röntgenbeugung und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie von Wagner, *et al.* untersucht [127] und eine erhöhte Dichte an planaren Defekten, wie Stapelfehler und Zwillingsgrenzen, beobachtet.

Der Einfluss des Fehlschnittwinkels, sowie dessen Kristallorientierung auf das Wachstum der dünnen Schichten, waren Gegenstand einer weiteren Arbeit von Schewski, *et al.* [128]. Es wurde Atomkraftmikroskopie (AFM) an der Oberfläche, sowie Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zur Quantisierung der Kristallqualität durchgeführt.

Die Entstehung von Stapelfehlern und Zwillingsgrenzen wurde von Fiedler, *et al.* beobachtet, welche Kompensationszentren und Potentialbarrieren erschaffen und so den elektrischen Transport beeinflussen [112]. Als Ursache wurde zweidimensionales Inselwachstum festgestellt, welches durch AFM Messungen quantifiziert werden kann. Durch Optimierung der Substratpräparation und Wachstumsparameter konnte das Wachstum der dünnen Schichten weiter verbessert werden. Dies wurde durch AFM, Hall-, TEM und REM-Messungen, sowie durch die Berechnung von Bindungsenergien von Schewski, *et al.* nachgewiesen [129].

Beispielhafte AFM-, REM- und TEM-Messungen sind in Abb. 3.3 (aus [129]) dargestellt. In (a) und (b) sind AFM-Messungen von für das Wachstum vorbereiteten Substraten, welche einen Fehlschnittwinkel von 6° in [00 $\bar{1}$ ] (a) bzw. [001] (b) aufweisen, dargestellt. Die Terrassen verlaufen vertikal, die Stufen horizontal in den Aufnahmen. Die Insets zeigen je hochaufgelöste REM Messungen der entstandenen Terrassenstufen. In (c) ist eine AFM-Messung einer gewachsenen Schicht gezeigt. Die Schicht wurde auf dem in (a) dargestellten Substrat gewachsen. Es ist zu erkennen, dass die gleichmäßige Struktur der Terrassen erhalten geblieben ist und Stufenfluss-Wachstum stattgefunden hat. In (d) ist eine AFM-Messungen einer gewachsenen Schicht gezeigt. Die Schicht wurde auf dem in (b) dargestellten Substrat gewachsen. Die dargestellte Topographie lässt zweidimensionales Inselwachstum erkennen. In (e) und (f) sind TEM Hellfeldaufnahmen der Querschnittsfläche von gewachsenen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten und Substraten in [00 $\bar{1}$ ] (e) bzw. [001] (f) gezeigt. Im Vergleich zum [00 $\bar{1}$ ] (e) präparierten Substrat sind im [001] (f) präparierten Substrat aufgrund des zweidimensionalen Inselwachstums eine hohe Dichte an Versetzungen/Zwillingsgrenzen in der homoepitaktischen Schicht zu erkennen.



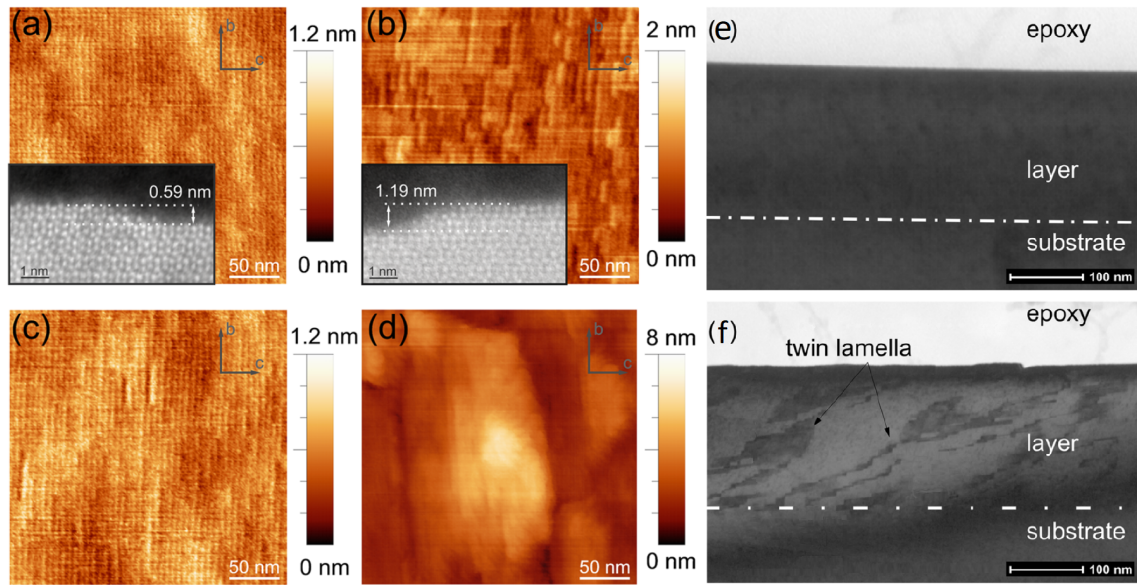


Abbildung 3.3: AFM-Messungen (a) bis (d) und TEM-Hellfeldaufnahmen (e) und (f) von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substraten und dünnen gewachsenen Schichten von Schewski, *et al.* [129]. Details zu den Abbildungen sind dem Text zu entnehmen.

Für alle in dieser Arbeit zu untersuchenden dünnen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten liegen AFM Aufnahmen vor. Durch die Topographie und Oberflächenrauigkeit kann die Kristallqualität der Schichten qualitativ abgeschätzt und mit den elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften in Verbindung gebracht werden.

#### ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Volumenmaterial

Das in dieser Arbeit verwendete elektrisch leitende Volumenmaterial wurde am Institut für Kristallzüchtung umfassend von Galazka, *et al.* charakterisiert [29]. Mittels Röntgenfluoreszenzanalyse konnte eine nahezu stöchiometrische Zusammensetzung des Kristalls festgestellt werden. Durch Röntgenbeugung wurde nachgewiesen, dass das Material einkristallin ist. Weiterhin konnte mithilfe von hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie die hohe kristalline Qualität gezeigt werden. In TEM Hellfeldaufnahmen zeigten sich Moiré-Muster, welche durch Partikelcluster entstehen. Diese sind sowohl in isolierendem, als auch elektrisch leitendem ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> vorhanden. Erste elektrische Charakterisierungen bei Raumtemperatur wiesen Ladungsträgerdichten von  $n = 3 \cdot 10^{18} - 9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  und Ladungsträgerbeweglichkeiten von  $\mu = 40 - 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  nach.



## 4 Experimentelle Grundlagen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den messtechnischen Grundlagen. Es werden die van-der-Pauw- und Hallmessung für die elektrische Charakterisierung, theoretische Überlegungen zur Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften und die  $2\omega$ -Methode zur Bestimmung der Volumen-Wärmeleitfähigkeit vorgestellt. Abschließend wird ein Überblick über die Messumgebung und die verwendeten Messgeräte gegeben.

### 4.1 Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und Ladungsträgerkonzentration

In dieser Arbeit werden die meisten untersuchten Parameter über Messungen des elektrischen Widerstands ermittelt. Der elektrische Widerstand wird bestimmt, indem Strom-Spannungs-Kennlinien gemessen und linear angepasst werden. Dabei wird zwischen Zwei-Punkt-Messungen und Vier-Punkt-Messungen unterschieden.

Bei Zwei-Punkt-Messungen wird über zwei Kontakte ein Strom eingepreßt und die nötige Spannung gemessen. Diese Messmethode hat den Vorteil, dass sie mit nur zwei ohmschen Kontakten an der Probe auskommt. Der große Nachteil liegt darin, dass der Widerstand eines Materials damit nur ungenau bestimmt werden kann, da parasitäre Widerstände, wie der Serienwiderstand der Zuleitungen, der Innenwiderstand des Messgeräts und Kontaktwiderstände das Ergebnis verfälschen. Kontaktwiderstände treten auf, wenn zwei unterschiedliche, elektrisch leitende Materialien in Kontakt sind. In der Regel sind sie bei Metall-Halbleiter-Übergängen aufgrund der entstehenden Potenzialbarriere besonders hoch und dürfen nicht vernachlässigt werden.

Bei Vier-Punkt-Messungen wird der Strom über ein Paar der Kontakte eingepreßt und die Spannung über zwei andere Kontakte gemessen. Diese Methode ist aufwändiger in der Präparation, ermöglicht aber den Widerstand eines Objekts ohne den Einfluss von parasitären Widerständen zu bestimmen.

#### Die van-der-Pauw-Methode

Eine besondere Verwendung der Vier-Punkt-Messung findet bei der van-der-Pauw-Messung [149] statt. Diese ist schematisch in Abb. 4.1 gezeigt. Die van-der-Pauw-Messmethode findet Anwendung bei dünnen Schichten mit einer homogenen Dicke. Die Schicht darf keine Löcher aufweisen. Die vier Messpunkte müssen sich am Rand der Probe befinden. Bei bekannter Schichtdicke  $d$  ist es möglich die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  zu bestimmen. In Anwesenheit eines Magnetfeldes, welches senkrecht zur Schicht verläuft, können auch Hall-Messungen zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration  $n$  durchgeführt werden. Betrachtet man Abb. 4.1, so wird ein eingepreßter Strom zwischen den Punkten P und Q als  $I_{PQ}$  und die gemessene Spannung an den Punkten R und S als  $U_{RS}$  deklariert. Damit

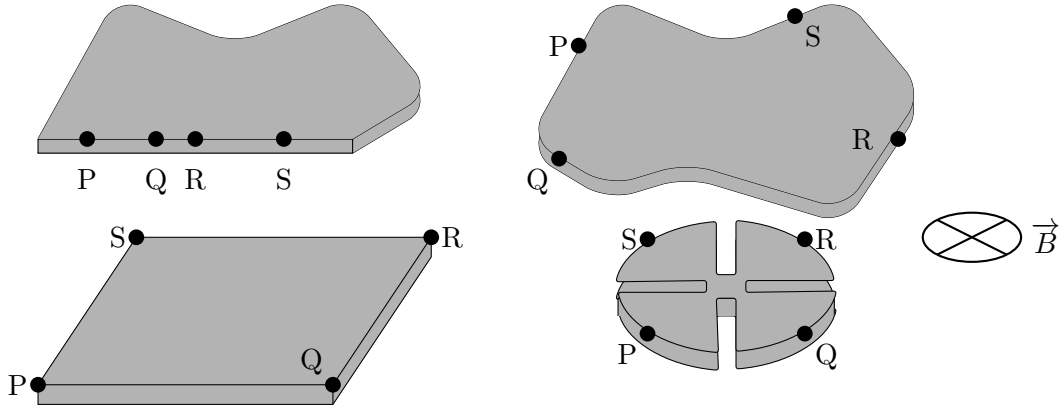


Abbildung 4.1: Verschiedene Proben- und Kontaktgeometrien, welche die Verwendung der van-der-Pauw-Messmethode erlauben. Bei dem zu untersuchenden Material muss es sich um eine dünne Schicht mit einer homogenen Dicke handeln, welche keine Löcher haben darf. Die Form beeinflusst die Messung nicht. Weiterhin müssen die elektrischen Kontakte am Rand der Probe sein. Abweichungen davon können durch Korrekturen ausgeglichen werden. Ein schichtsenkrecht magnetisiertes Magnetfeld  $\vec{B}$  kann genutzt werden, um Hall-Messungen durchzuführen.

folgt  $R_{PQ,RS} = \frac{U_{RS}}{I_{PQ}}$ . Der spezifischen Widerstand  $\rho$ , bzw. die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  kann dann über die van-der-Pauw-Formel berechnet werden

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \frac{R_{PQ,RS} + R_{QR,SP}}{2} \cdot f\left(\frac{R_{PQ,RS}}{R_{QR,SP}}\right). \quad (4.1)$$

Hierbei ist  $f(x)$  eine transzendente Gleichung, welche sich beispielsweise numerisch lösen lässt

$$\frac{x-1}{x+1} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{acosh} \left[ \frac{1}{2} \exp \left( \frac{\ln 2}{f} \right) \right], \text{ mit } x = \frac{R_{PQ,RS}}{R_{QR,SP}}. \quad (4.2)$$

Der Korrekturterm  $f(x)$  gleicht die Position der Messpunkte P, Q, R und S mit den korrelierenden Widerständen an.

### Hall-Messungen mit der van-der Pauw-Methode

Die van-der-Pauw-Methode erlaubt auch die Bestimmung der Hall-Konstante  $A_H$  des zu untersuchenden Materials. Dazu muss ein schichtsenkrecht magnetisiertes Magnetfeld mit der magnetischen Flussdichte  $B$  vorhanden sein. Der Hall-Widerstand  $R_H(B)$  ergibt sich über (Vergleich Abb. 4.1)

$$R_H(B) = \frac{R_{PR,QS}(B) - R_{PR,QS}(0) + R_{QS,PR}(B) - R_{QS,PR}(0)}{2} \quad (4.3)$$

und mit der Schichtdicke  $d$  lässt sich die Hall-Konstante  $A_H$  nach

$$A_H = R_H \cdot r_H \cdot \frac{d}{B} = \frac{r_H}{n \cdot q} \quad (4.4)$$

berechnen. Über das Vorzeichen lässt sich die Majoritätsladungsträgersorte ( $q = \pm e$ ) bestimmen und über Gleichung 4.4 kann die Ladungsträgerdichte  $n$  berechnet werden. Der Hall-Streufaktor

$$r_H = \frac{\mu_H}{\mu} = \frac{n}{n_H} = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} \quad (4.5)$$

findet sich über das Verhältnis zwischen Hall-Beweglichkeit  $\mu_H$  und Drift-Beweglichkeit  $\mu$  bzw. über das Verhältnis zwischen Hall-Ladungsträgerdichte  $n_H$  und Ladungsträgerdichte  $n$ . Der Hall-Faktor tritt bei der Hall-Messung auf, da die Streuung der Ladungsträger die Hall-Messung beeinflussen kann (siehe Kap. 2.4). Für die Streuung an Phononen mit  $\tau \propto E^{-1/2}$  oder ionisierten Störstellen mit  $\tau \propto E^{3/2}$  ergibt sich 150  $r_H = 1.18$  bzw.  $r_H = 1.93$ . Tragen unterschiedliche Bänder zum Ladungstransport bei, so skalieren die Beiträge mit der Ladungsträgerbeweglichkeit in den Bändern. Für elektrischen Transport in den Bändern I und II berechnet sich die Hall-Konstante über

$$A_H = \frac{q_I n_I \mu_I^2 + q_{II} n_{II} \mu_{II}^2}{e^2 (n_I \mu_I + n_{II} \mu_{II})^2}. \quad (4.6)$$

Im Experiment werden bei einer festen Umgebungstemperatur Strom( $I$ )-Spannungs( $U$ )-Kennlinien bei unterschiedlich starken Magnetfeldern gemessen. In der Regel werden pro Widerstandskonfiguration  $I-U$ -Kennlinien bei 25 verschiedenen Magnetfeldern aufgenommen, um eine präzise Messung des Hallwiderstands  $R_H(B)$  (Gl. 4.3) auswerten zu können.

### Korrekturen über die Finite-Elemente-Methode für die van-der-Pauw-Methode

Die van-der-Pauw-Methode setzt sowohl für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, als auch für die Messung der Hall-Konstante voraus, dass sich die Kontakte am Rand der Probe befinden. Diese Bedingung kann in dieser Arbeit nicht erfüllt werden (Kap. 5), da die Kontakte durch den Bondprozess nicht direkt am Rand der Probe gefertigt werden können. Für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit liegt der maximale Fehler pro Widerstandsmessung bei einem Faktor von 0.5 (je nach Ort der Strom-Spannungs-Kontakte), da das Prinzip der van-der-Pauw-Messung von einer Spiegelladung am Rand der Probe ausgeht. Bei einer Kontaktposition am Rand ist die eingeprägte Stromdichte doppelt so hoch, wie bei einer Kontaktposition in der Mitte der Probe. Auch bei der Messung der Hall-Konstante entsteht eine Abweichung vom korrekten Ergebnis, wenn die Kontakte nicht am Rand der Probe liegen. Am Rand der Probe ist die durch die Lorenzkraft erzeugte Potentialdifferenz maximal und wird schwächer, je weiter die Kontakte zur Probenmitte liegen. Dieser Effekt wird weiterhin durch die Position der Stromkontakte beeinflusst.

Um die Einflüsse der Probengeometrie und Kontaktpositionen bei den zu untersuchenden Proben berücksichtigen zu können, wird in dieser Arbeit die Finite-Elemente-Methode über das Programm COMSOL Multiphysics® benutzt. Die Berechnung erfolgt numerisch. Um die Simulation so präzise wie möglich durchführen zu können, wird jede Probe nach der Fertigung der ohmschen Kontakte mittels eines digitalen Lichtmikroskops geometrisch vermessen. Dabei spielen die äußere Geometrie der Schicht, sowie die Position der Kontakte auf der Probenoberfläche die wichtigste Rolle. In das Programm COMSOL wird dann

die Geometrie übertragen und die Potentialdifferenzen für alle im Experiment verwendeten Kontaktkonfigurationen bestimmt. Der Vergleich der Potentialdifferenzen für Kontakte am Rand und den reellen Kontakten in der Mitte der Probe erzeugt Korrekturfaktoren, die vor der Anwendung der van-der-Pauw-Gleichungen (4.1) und (4.3) auf die gemessenen Widerstände angewendet werden. Somit wird die Abweichung der Kontakte von der Gleichverteilung entlang des Randes korrigiert.

### Messung von elektrischer Anisotropie über die van-der-Pauw-Methode

Elektrische Anisotropie in einem Halbleiter kann durch intrinsische (bspw. Kristall- und Bandstruktur) oder extrinsische Effekte (bspw. Versetzungsebenen) auftreten. Es wurde gezeigt [151], dass für perfekte quadratische Proben mit den elektrischen Kontakten in den Ecken der zweidimensionale Flächentensor der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt werden kann. In dem Fall der mittig platzierten und korrigierten Kontaktpositionen in dieser Arbeit, ist eine quantitative Abschätzung der elektrischen Anisotropie nicht möglich. Allerdings kann eine qualitative Analyse durchgeführt werden, indem die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der van-der-Pauw-Widerstände  $R_{PQ,RS}(T)/R_{QR,SP}(T)$  betrachtet wird. Wenn das Widerstandsverhältnis nicht konstant ist, kann zusammen mit der analytischen Beschreibung der dominanten Streuprozesse eine Aussage über die Anisotropie getroffen werden.

## 4.2 Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten

Für die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten, wird die Thermospannung in Abhängigkeit verschiedener Temperaturdifferenzen bei einer stabilen Umgebungstemperatur gemessen. Dazu erzeugt ein Linienheizer auf der Probenoberfläche Heizleistungen von bis zu 500 mW. Bei jeder Heizleistung wird die Thermospannung als Funktion der Zeit für 180 Sekunden gemessen und 1000 Messpunkte aufgenommen. Das dient zum einen dazu, das Rauschen des Messgeräts und Messaufbaus herausmitteln zu können, zum anderen benötigt das zu untersuchende System einige Zeit, um eine stabile Temperaturdifferenz bilden zu können. Je nach eingebrachter Wärmemenge und der Wärmeleitfähigkeit des Untersuchungsmaterials, dauert dieser Prozess 60 bis 120 Sekunden.

Um eine präzise Messung des Seebeck-Koeffizienten sicher zu stellen, wird die Temperaturdifferenz gemessen, nachdem das System thermodynamisch stabil ist. Es erfolgt zunächst eine Messung des Widerstands der einen Vier-Punkt-Thermometerleiterbahn, danach eine Messung des Widerstands der anderen, während die Heizleistung konstant bleibt.

Die Messung der Widerstände der Thermometer ist präziser, je höher die verwendeten Messströme sind. Andererseits bringen hohe Messströme Wärme in das zu untersuchende Material, was wiederum die Messung der Temperatur beeinflusst. Daher werden bei jeder Probe und jedem Thermometer die Messströme so angepasst, dass eine maximale Leistung von 0.1 mW aufgebracht wird, um den Widerstand zu bestimmen.

Zwischen der Änderung der Heizströme erfolgt jeweils eine zeitaufgelöste Messung der Thermospannung ohne eingebrachte Heizleistung. Dies stellt sicher, dass eine Änderung der Messergebnisse nur durch den Einfluss der Temperaturdifferenz hervorgerufen wird. In der Regel startet die Messung mit kleinen Heizleistungen. Diese werden dann schrittweise

bis zu einer maximalen Heizleistung vergrößert und nehmen danach in gleichen Schritten wieder ab. Auf diese Weise werden stets 21 unabhängige Messpunkte aufgenommen. Diese Methode erlaubt es zu überprüfen, dass die Thermospannungs-Temperaturdifferenz Messpaare reproduzierbar sind.

Über einen linearen Fit der Thermospannung  $U_{\text{th}}$  und Temperaturdifferenz  $\Delta T$  wird dann der Seebeck-Koeffizient  $S$  nach

$$S = -\frac{U_{\text{th}}}{\Delta T} \quad (4.7)$$

bestimmt. Dieser Ablauf findet in Schrittweiten von 10 K bei unterschiedlichen Temperaturen unterhalb von 320 K statt, um die Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten zu bestimmen.

### 4.3 Bestimmung der Volumen-Wärmeleitfähigkeit über die $2\omega$ -Methode

Die Volumen-Wärmeleitfähigkeit wird in dieser Arbeit über die so genannte  $2\omega$ -Methode [152, 153] bestimmt. Dazu wird kontrolliert Joulsche Wärme mittels eines Wechselstroms über eine Heizleiterbahn auf der Probenoberfläche in das Material gebracht und die Temperaturerhöhung durch eine parallele Sensorleiterbahn bestimmt. Aus der Frequenzabhängigkeit kann dann die Wärmeleitfähigkeit berechnet werden. Die Bestimmung der Volumen-Wärmeleitfähigkeit über die  $2\omega$ -Methode wurde nach Dr. Martin Handwerg umgesetzt. Weitere Details zu den theoretischen und experimentellen Methoden sind in [154] zu finden.

#### Die Heizleiterbahn und Sensorleiterbahn

Für die  $2\omega$ -Methode werden zwei Vier-Punkt-Leiterbahnen nebeneinander auf der Probenoberfläche hergestellt. Eine schematische Darstellung der Anordnung ist in Abb. 4.2 gezeigt. Die Leiterbahnen müssen klein sein, bezogen auf die Probengeometrie. In der Heizerleiterbahn wird mittels Wechselstrom Joulsche Wärme erzeugt. Ein Teil dieser Wärme fließt durch das Material zur Wärmesenke, der Rest wird vom Material durch die Wärmekapazität gespeichert. Wird mehr Wärme in das Material gebracht, als es abtransportieren kann, so kommt es zu einer Erhöhung der Temperatur des Materials und der darauf befindlichen Leiterbahnen. Diese Temperaturerhöhung kann durch die Änderung des ohmschen Widerstands der Sensorleiterbahn detektiert werden, nachdem sich ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat.

Der Wärmetransport des Materials kann über die thermische Transportgleichung beschrieben werden

$$\frac{\partial^2 \Delta T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Delta T}{\partial r} = \frac{1}{D} \frac{\partial \Delta T}{\partial t}. \quad (4.8)$$

Dabei beschreibt  $\Delta T(r, t)$  die Temperaturänderung am Punkt  $r$  zur Zeit  $t$ . Die thermische Diffusivität  $D$  ergibt sich durch die Lösung der dynamischen Komponente von Gl. (4.8), die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  resultiert aus der stationären Lösung.

Die Wärme wird über den Wechselstrom  $I(\omega)$  mit der Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi f$ , wobei  $f$  die Frequenz des Wechselstroms ist, erzeugt. Dies führt zu einer Temperaturoszillation

$\Delta T(2\omega)$ . Die Temperaturososzillationen werden in der Sensorleiterbahn als Widerstandsooszillationen  $R(2\omega)$  detektiert. Dazu wird ein Gleichstrom durch die Sensorleiterbahn geleitet und die Spannungsooszillation  $U(2\omega)$  gemessen. Die Änderung der Heizfrequenz kann auch als zeitliche Änderung der Temperaturdifferenz verstanden werden. Dadurch ist eine Lösung des stationären und dynamischen Teils von Gleichung (4.8) möglich. Die Allgemeine Lösung für Gleichung (4.8) einer punktförmigen Wärmequelle auf einer unendlich großen Ebene lautet

$$\Delta T(r, t) = [aJ_0(qr) + bK_0(qr)] \exp(i2\omega t) \quad (4.9)$$

mit der Besselfunktion der ersten Art, nullter Ordnung  $I_0$  und der Besselfunktion zweiter Art, nullter Ordnung  $K_0$ . Über die Randbedingungen für  $r \rightarrow 0$ , dem Ursprung der eingebrachten Wärme findet sich [154]

$$Q = P \cdot \exp(i2\omega t) = \lim_{r \rightarrow 0} \left( -2\pi r l \lambda \frac{\partial \Delta T(r, t)}{\partial r} \right) \quad (4.10)$$

mit der Länge des Heizers  $l$  und der Heizleistung  $P$ . Mithilfe der Randbedingung  $\Delta T(\infty, t) = 0$  K folgt die Lösung für die Temperaturososzillationen

$$\Delta T = \frac{P}{2\pi l \lambda} K_0(qr) \exp(i2\omega t). \quad (4.11)$$

Da sich der Heizer auf der Oberfläche des Materials und nicht im Inneren befindet, ändert sich die Formel für die räumliche Temperaturänderung um einen Faktor 2

$$\Delta T = \frac{P}{\pi l \lambda} K_0(qr). \quad (4.12)$$

Der Zusammenhang zwischen der Temperaturososzillation  $\Delta T_S$  und dem  $2\omega$ -Spannungssignal  $U_{2\omega}$  in der Sensorleiterbahn ist durch

$$U_{2\omega} = \frac{\alpha_S I_S R_S \sqrt{2}}{2} \Delta T_S, \quad (4.13)$$

mit dem Temperaturkoeffizienten der Sensorleiterbahn  $\alpha_S$ , dem Messstrom der Sensorleiterbahn  $I_S$  und dem Widerstand der Sensorleiterbahn  $R_S$  bei der untersuchten Umgebungstemperatur gegeben. Damit Gl. (4.12) für ausgedehnte Heizer- (H) und Sensorleiterbahnen (S) gilt, wird über den Abstand der Leiterbahnen  $d$ , sowie deren Breiten  $b_H$  und  $b_S$  integriert

$$\Delta T_S = \frac{P_H}{\pi l_H \lambda 2 b_H} \int_{-b_H}^{b_H} \frac{1}{2 b_S} \int_{-b_S}^{b_S} K_0(q \cdot [d + o - p]) \, do \, dp. \quad (4.14)$$

Für Materialien mit anisotroper Wärmeleitfähigkeit wird mit dieser Methode drehsymmetrisch um die Heizer- und Sensorleiterbahn gemittelt. In dieser Arbeit findet die Methode bei einem Material mit kubischer (spinel) Kristallstruktur Anwendung. Aufgrund der Symmetrie der Kristallstruktur wird keine Anisotropie in der Wärmeleitfähigkeit erwartet, sodass die Wärmeleitfähigkeit und thermische Diffusivität als skalare Größen beschrieben werden können. Die thermische Diffusivität  $D$  lässt sich aus Gleichung (4.14) über die thermische Eindringtiefe  $q = \sqrt{2\omega/D}$  berechnen. Ist weiterhin die Dichte  $\rho$  des Materials bekannt, kann die spezifische Wärmekapazität über  $C = \lambda/(\rho D)$  berechnet werden.

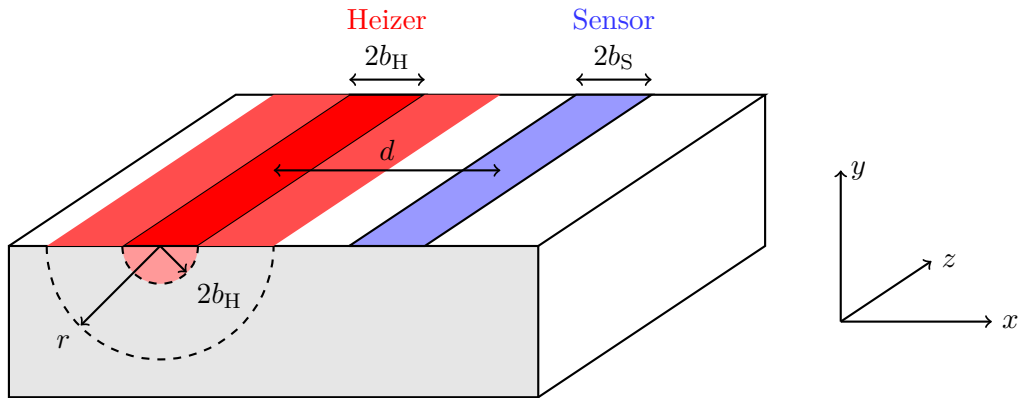


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Wärmetransports zwischen zwei Leiterbahnen auf einer Oberfläche. Mittels der Heizerleiterbahn werden Temperaturoszillationen erzeugt, welche durch Widerstandsänderungen der Sensorleiterbahn detektiert werden können. Abbildung nach [154].

### Der experimentelle Aufbau und Ablauf

Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 4.3 gezeigt. Mittels der üblichen Probenpräparation (Vergleich Kap. 5.2) werden zwei parallel verlaufende Leiterbahnen in Vier-Punkt-Kontaktierung auf der Probenoberfläche hergestellt. Für die Messung wird der Funktionsgenerator eines Lock-In Verstärkers über einen Widerstand an die Heizerleiterbahn angeschlossen. Der Widerstand ist dabei deutlich größer, als der Widerstand der Heizerleiterbahn, um aus der Spannungsquelle des Lock-In Verstärkers eine Stromquelle zu erzeugen. Eine Gleichstromquelle prägt einen konstanten Strom in die Sensorleiterbahn ein und ein zweiter Lock-In Verstärker misst hier die auftretende  $2\omega$ -Spannung. Der heizende Lock-In Verstärker dient als Referenz für den zweiten Lock-In Verstärker.

Der experimentelle Ablauf sieht vor, dass zunächst die Temperaturabhängigkeit der Widerstände der Heizer- und Sensorleiterbahn bestimmt wird, um die Temperaturkoeffizienten und Widerstände bei allen zu untersuchenden Badtemperaturen zu erhalten. Danach wird bei konstantem Heiz- und Messstrom die Frequenzabhängigkeit der  $2\omega$ -Spannung in der Sensorleiterbahn gemessen.

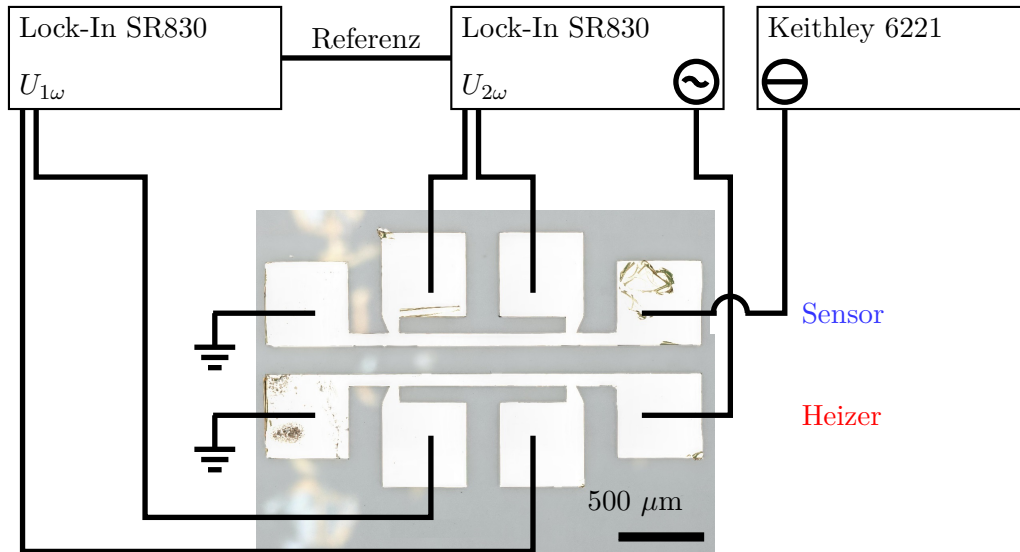


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Durchführung der  $2\omega$ -Messung. Die mikroskopische Abbildung stammt von dem in dieser Arbeit untersuchten  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Kristall. Die unscharf durchscheinenden Goldstrukturen stammen von der Messstruktur auf der anderen Rückseite des Einkristalls. Der rechte Lock-In SR830 Verstärker erzeugt die Joulsche Wärme in der Heizerleiterbahn und detektiert das  $2\omega$ -Spannungssignal. Der Detektionsstrom wird vom Keithley 6221 erzeugt und in die Sensorleiterbahn eingespeist. Der linke Lock-In SR830 Verstärker wird durch den anderen Lock-In Verstärker getriggert und misst die Heizerspannung um die Heizleistung zu ermitteln.

## 4.4 Messumgebung

Die elektrischen, thermoelektrischen und thermischen Messungen in dieser Arbeit werden in Kryostaten durchgeführt. Für die unterschiedlichen Messungen werden verschiedene Geräte benötigt, welche über einen PC mit der Software LabVIEW gesteuert werden. Die Verbindung der Messgeräte mit dem PC erfolgt über den *General Purpose Interface Bus* (GPIB). Die elektrischen Verbindungen der Messgeräte mit den Probenanschlüssen am Kryostat werden standardmäßig mittels Koaxialkabel durchgeführt. Koaxialkabel können nieder- und hochfrequente Signale störungsfrei übertragen und bieten sich daher für präzise Übertragung von Messsignalen an.

### Keithley 2400/2401/2450 Source-Meter-Units

Source-Meter-Units sind Geräte, welche elektrisch gesteuerte Labornetzteile und elektrische Multimeter vereinen. Sie können daher sowohl als Gleichstrom- und Gleichspannungsquellen, aber auch als Gleichstrom- und Gleichspannungsmessgeräte dienen. Sie finden in dieser Arbeit Verwendung, um  $I$ - $U$ -Kennlinien in Zwei-Punkt- und Vier-Punkt-Geometrie



aufzunehmen, Heizströme in Linienheizer einzuprägen und Thermospannungen zu messen. Die Geräte Modell 2400 und 2401 werden stets nur genutzt, um Heizströme in die Linienheizer einzuprägen. Bei den verwendeten Messströmen zwischen 10 und 150 mA weisen die Messgeräte eine Unsicherheit von unter 1 % auf. Das Gerät Model 2450 kann Ströme zwischen 10 nA und 1 A bzw. Spannungen zwischen 20 mV und 200 V erzeugen. Die Messung von Thermospannungssignalen findet mit einer Genauigkeit von unter 0.1 % statt. Dabei können Offsetspannungen bis zu 150  $\mu$ V durch das Messgerät auftreten. Die Widerstandsmessungen in dieser Arbeit finden bei einer maximalen Unsicherheit von 0.1 % statt.

### **Keithley 6221 Stromquelle**

Die Gleich- und Wechselstromquelle Keithley Model 6221 wird genutzt, um die Detektionsströme in der Sensor-Leiterbahnen der  $2\omega$ -Messung zur Verfügung zu stellen. Das Gerät eignet sich für diesen Zweck, da die verwendeten Ströme mit einer Genauigkeit von 0.3 % stabil erzeugt werden.

### **Keithley 7001 Switch Matrix**

Sowohl im Falle der van-der-Pauw-, Hall- und Seebeck-Messungen ist es nötig Spannungen und Widerstände in unterschiedlichen Kontaktkonfigurationen zu messen. Um nicht für jede Konfiguration ein eigenes Messgerät im Messaufbau integrieren zu müssen, bietet sich die Verwendung einer Switch-Matrix an. Dieses Model 7001 kann 4 Eingänge über Relais-Karten auf 20 verschiedene Ausgänge schalten. Damit lassen sich seriell die verschiedenen Messkonfigurationen herstellen und die Messungen durchführen.

### **Lock-In Verstärker SRS SR 830**

In dieser Arbeit werden Lock-In Verstärker genutzt, um Wechselspannungen zu generieren und Wechselspannungssignale zu detektieren. Sie sind besonders rauscharm, da das zu detektierende Signal durch einen sehr schmalen Bandpass und Kreuzkorrelation mit dem anregenden Signal, sowie Integration herausgefiltert wird. Dieses Gerät wird benutzt, um die anregende Wechselspannung bei der Wärmeleitfähigkeitsbestimmung mit der  $2\omega$ -Methode zu generieren und das Messsignal aufzunehmen. Dafür werden zwei dieser Geräte über einen Referenzkontakt auf die gleiche Frequenz eingestellt. Die Geräte können Wechselspannungsamplituden zwischen 0.004 V und 5 V erzeugen und decken einen Frequenzbereich von 1 mHz bis über 100 kHz ab. Dabei kann das Messsignal phasensensitiv aufgenommen werden. Der Messbereich für die Spannungsmessung deckt 2 nV bis 1 V ab.

### **Kaltfingerkryostat ARS DE202**

Der Kaltfingerkryostat ARS DE202 wird in dieser Arbeit genutzt, um die Wärmeleitfähigkeitsmessungen durchzuführen. Die Probe befindet sich in diesem Kryostat im Vakuum ( $p < 10^{-6}$  mbar) in einem mehrfach geschirmten Edelstahlbehälter. Dadurch sind die Wärmeleitungsprozesse der thermischen Strahlung und thermische Konvektion vernachlässigbar

schwach ausgeprägt. Die Kühlleistung im Kryostat wird durch einen Pulsröhrenkühler erzeugt, welcher von einem Kompressor angetrieben wird. Die Probe ist an einem Kaltfinger aus Kupfer befestigt. Dieser ist über Helium-Gas thermisch mit der Kühleinheit gekoppelt. Die Isolierung des Kühlsystems von der äußeren Umgebung erfolgt durch ein Vakuum. Das System arbeitet trocken, es werden also keine tiefkalten Gase, wie flüssiger Stickstoff oder Helium, für den Betrieb benötigt. Der Kryostat kann die Probe auf Temperaturen zwischen 25 K und 450 K stabilisieren. Die Regelung der Proben temperatur erfolgt durch einen elektrischen Drahtheizer am Kaltfinger. Dieser ist elektronisch geregelt und kann vollautomatisch Zieltemperaturen einstellen. Die Messung der Temperatur erfolgt über zwei Dioden in der Nähe des Heizers und der Probe.

### **Flusskryostat KONTI-IT**

Flusskryostaten arbeiten mit tiefkalten Gasen. Dabei befindet sich die Probe direkt (diese Arbeit) im Fluss eines tiefkalten Gases, oder ein Wärmetauscher/Kaltfinger wird gekühlt und ist mit der Probe verbunden. Der Flusskryostat KONTI-IT verfügt über verschiedene Kammern, um Proben auf bis zu 1.4 K zu kühlen. Diese Kammern bilden Isoliervakua und Tanks für flüssiges Helium und Stickstoff. Die Probe ist bei allen Temperaturen von Helium-Gas-Atmosphäre umgeben. Für Temperaturen zwischen 90 K und 310 K wird die Kühlleistung durch flüssigen Stickstoff erzeugt. Dieser befindet sich in einem Tank, der die Probenkammer umgibt. Die Helium-Atmosphäre sorgt für die thermische Kopplung. Am Probenhalter ist ein elektronisch geregelter Drahtheizer montiert, der die Probe auf beliebige Temperaturen erwärmen und stabilisieren kann. Die Messung der Temperatur erfolgt über zwei Thermometer in der Probenkammer. Sollen Temperaturen unter 90 K erzeugt werden, wird flüssiges Helium in den Heliumtank des Kryostaten gegeben. Der Heliumtank ist über einen Diffusor mit der Probenkammer verbunden und wird durch ein Nadelventil gesteuert. Wird das Nadelventil geöffnet, strömt das Helium in die Probenkammer und kühlt die Probe auf 4.2 K. Wird der umgebene Druck durch eine Pumpe abgesenkt, sinkt der Siedepunkt des Heliums und Temperaturen von 1.4 K sind möglich. Auch hier werden höhere Temperaturen durch den Drahtheizer geregelt. Dieser Kryostat findet Verwendung, um die elektrischen und thermoelektrischen Messungen in dieser Arbeit durchzuführen.

### **Magnet Bruker E110**

Die erforderlichen Magnetfelder für die Hall-Messungen werden mittels des Starkstrommagneten Bruker E110 erzeugt. Dieser besteht aus einem wassergekühltem Spulenpaar und kann Magnetfelder mit einer Flußdichte von  $\pm 0.67$  T erzeugen. Die Messung der Flußdichte erfolgt mittels einer geeichten Hallsonde und einem Teslameter Model FH55. Der Magnet wird in dieser Arbeit nur zusammen mit dem Flusskryostat KONTI-IT verwendet. Dabei erfolgt vor jeder Messung eine Ausrichtung der Probe senkrecht zum Magnetfeld.

## 5 Entwicklung und Herstellung der thermoelektrischen Messplattform (TEMP)

Ein Ziel dieser Arbeit besteht darin, den elektrischen und thermoelektrischen Transport an Volumenmaterial und dünnen Schichten von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und an Volumenmaterial von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zu untersuchen. Nach Möglichkeit soll die Charakterisierung aller Parameter gleichzeitig möglich sein. Dafür muss ein Probenlayout entwickelt werden, was sowohl die Messung von Vier-Punkt-Widerständen, als auch von Seebeck-Koeffizienten der dünnen Schichten und Volumenmaterialien erlaubt. Die zu untersuchenden Proben liegen in der Regel als 5 x 5 x 0.5 mm<sup>3</sup> große Kristalle, mit quadratischer Grundfläche vor.

Für die elektrische Charakterisierung werden mindestens vier ohmsche Kontakte zum Material benötigt. Diese Kontakte sollen, so weit wie möglich, am Rand der Kristalle liegen, um die nachträglichen Korrekturen (siehe Kapitel 4.1) zu minimieren.

Für die Messung des Seebeck-Koeffizienten wird ein Heizer benötigt. Dieser muss so auf der Probe aufgebracht werden, dass er eine Temperaturdifferenz zwischen zwei Punkten erzeugen kann. Weiterhin werden zwei Thermometer auf der Probe benötigt. Diese müssen möglichst weit getrennt voneinander liegen, um eine möglichst hohe Temperaturdifferenz zwischen den Thermometern erzeugen zu können. Am Ort der Thermometer muss weiterhin ein ohmscher Kontakt zur Probe hergestellt werden, damit die Thermospannung präzise an dem Ort gemessen werden kann, wo auch die Temperaturdifferenz ermittelt wird.

Die technische Umsetzung der Bauelemente Heizer und Thermometer erfolgt mittels Metallleiterbahnen auf der Probenoberfläche. Diese werden mittels Photolithographie, Magnetron-Sputtern von Gold und Titan und einem *Lift-Off*-Prozess hergestellt. Da der Prozess der Belackung mit photosensitivem Lack am Probenrand nicht zuverlässig erfolgt, verringert sich die nutzbare Probenoberfläche auf etwa 4 x 4 mm<sup>2</sup>. Eine Übersicht über die unterschiedlichen Entwicklungsstadien der TEMP ist in Abb. 5.1 gezeigt.

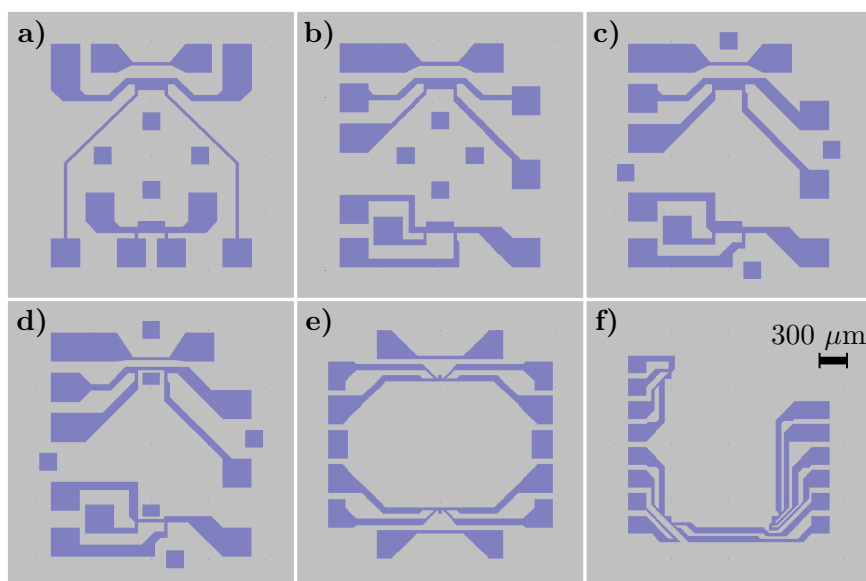


Abbildung 5.1: Fitolithografieschemata der in dieser Arbeit entwickelten TEMP-Versionen. Die grauen Quadere markieren die Probenoberfläche, die blauen Formen markieren die späteren Metallleiterbahnen und Bondpads. Die in a) dargestellte Version findet wegen schlechter Kontaktplatzierung keine Verwendung. Versionen b) bis d) wurden stets weiterentwickelt, um eine höhere Messgenauigkeit und höhere Zuverlässigkeit beim Herstellungsprozess zu gewährleisten. Versionen e) und f) stellen die finalen Versionen da. Version e) ist vollsymmetrisch und verfügt über einen zweiten Heizer, sollte der andere ausfallen. Version f) ermöglicht es entlang unterschiedlicher Kristallorientierungen Temperaturgradienten zu erzeugen.

## 5.1 Anforderungen an die TEMP

### Metallleiterbahnen als Heizer

Um über die Proben Temperaturdifferenzen zu erzeugen bietet es sich an, eine Ecke oder eine Seite der Probe zu erwärmen (siehe Abb. 5.2). Da die Unterseite der Probe mit der Haltevorrichtung der Kryostaten verbunden ist, welche ein Wärmereservoir für die gewünschte Umgebungstemperatur darstellt, wird sich durch die punktuelle Erwärmung einer Stelle der Probe eine Temperaturdifferenz einstellen. Um die nötige Wärme zu erzeugen, wird eine Metallleiterbahn auf der Probenoberfläche hergestellt, welche einen möglichst hohen elektrischen Widerstand aufweist (in der Regel 10 - 50  $\Omega$ ). Es erfolgt eine elektrische Kontaktierung dieser Leiterbahn in Zwei-Punkt-Geometrie. Das Einprägen eines elektrischen Stroms in die Leiterbahn erzeugt eine Temperaturdifferenz. Aufgrund des elektrischen Widerstandes kommt es zur Erzeugung von Joule'scher Wärme, die von der Leiterbahn in die Probe abgegeben wird. Dabei werden Ströme bis maximal 150 mA genutzt, um Temperaturdifferenzen von maximal 4 % der Umgebungstemperatur zu erzeugen. Dies entspricht Heizleistungen von maximal 500 mW.

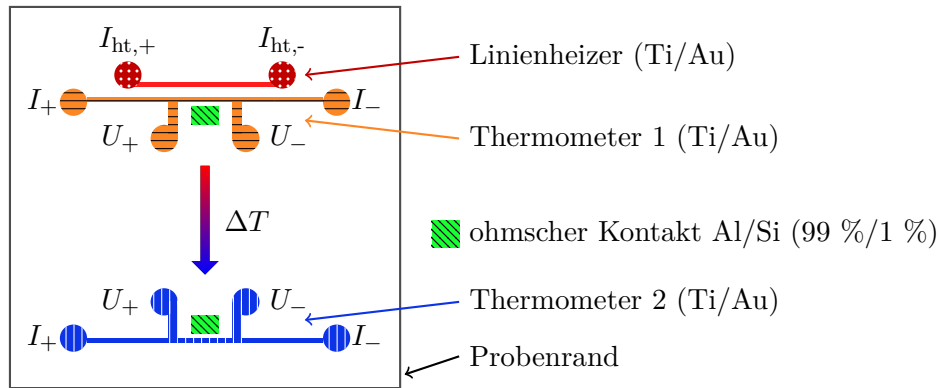


Abbildung 5.2: Prinzipskizze der TEMP in der Draufsicht. Aus Ti/Au Metallleiterbahnen wird am Rand der Probenoberfläche ein Linienheizer gefertigt (oben). Hier findet das Einprägen eines Heizstrom  $I_{ht}$  statt und eine Temperaturdifferenz  $\Delta T$  entsteht. Die Temperaturdifferenz kann an den beiden Punkten nahe des Heizers (Thermometer 1) und entfernt vom Heizer (Thermometer 2) über Thermometer aus Vier-Punkt-Metallleiterbahnen bestimmt werden. Ohmsche Kontakte an den Thermometern erlauben das Messen der Thermospannung. Für genaue Schemata der Herstellung siehe Abb. 5.1

Die Metallleiterbahnen erweisen sich als sehr robust. Im Rahmen dieser Arbeit kommt es nie vor, dass die Leiterbahn wegen zu großer oder punktueller Wärmeentwicklung zerstört wird. Um über den Bereich des Thermometers eine möglichst homogene Temperaturverteilung zu erzeugen, werden die Heizer deutlich länger hergestellt, als die Thermometer ( $L_{Heizer} = 800 \mu\text{m}$  vs  $L_{Thermo.} = 50 \mu\text{m}$ ). Im Laufe der Weiterentwicklung der TEMP wird das Layout symmetrisiert und zwei Heizer hergestellt, um im Falle des Ausfalls eines Heizers noch einen Ersatz zu haben.

## Metallleiterbahnen als Thermometer

Um die Temperatur an einem Punkt auf der Oberfläche messen zu können, wird in dieser Arbeit die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von Metall genutzt (siehe Kap. 2.3). Die Temperaturabhängigkeit wird bestimmt während die Probe/Messplattform im thermischen Gleichgewicht mit der Probenhalterung ist. Die theoretische Beschreibung über die Bloch-Grüneisen-Formel (2.5) erlaubt es dann, über den elektrischen Widerstand des Thermometers auf die gemittelte Temperatur im Bereich des Thermometers zurück zu schließen.

Der ohmsche Widerstand der Metallleiterbahn wird in Vier-Punkt-Geometrie gemessen. Dies erfordert eine elektrische Kontaktierung durch zwei Strom und zwei Spannungskontakte an der Leiterbahn, wie in Abb. 5.2 dargestellt. Um den gemittelten Bereich möglichst klein zu halten und damit die Präzision der Temperaturmessung zu maximieren, wird die Metallleiterbahn möglichst klein gehalten ( $100 \times 50 \mu\text{m}^2$ ). Da im Bereich der Leiterbahn ein ohmscher Kontakt mittels Bondens zur Probe hergestellt wird, kann die Leiterbahn nicht noch weiter minimiert werden. Stattdessen wird an der Leiterbahn eine T-förmige

Vergrößerung von  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  hergestellt um den Bondprozess zu vereinfachen.

Es werden zwei Thermometer auf der Probenoberfläche hergestellt. Diese befinden sich so nah wie möglich an den Heizern um zum einen die Temperaturdifferenz zu maximieren und zum anderen eine homogene Temperaturverteilung im Bereich des Thermometers sicher zu stellen. Der Raumtemperaturwiderstand der Thermometer befindet sich üblicherweise in der Größenordnung einiger  $\Omega$ . Durch die Herstellung der ohmschen Kontakte und nachfolgender Überarbeitung der Thermometer weisen diese am Ende Raumtemperaturwiderstände zwischen  $0.1 \Omega$  und  $20 \Omega$  auf.

Die Widerstände werden mittels  $I$ - $U$ -Kennlinien ermittelt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass zu hohe elektrische Ströme Joule'sche Wärme erzeugen und die Messergebnisse verfälschen. Daher wird maximal  $0.1 \text{ mW}$  an Leistung bei der Messung eingebracht und es entsteht eine untere Grenze für die Präzision der Messung der Temperatur von  $\Delta T, \text{min} = 0.1 \text{ K}$ .

### Allgemeines zur elektrischen Kontaktierung

Die Proben werden für die elektrische Kontaktierung in Chipcarriern eingeklebt. Die verwendeten Messapparaturen sind auf den Chipcarrier standardisiert. Die Metalldrähte, die auf den Proben angebracht werden, werden auf entsprechenden Kontaktflächen im Chipcarrier mittels Wedge-Bonden befestigt.

Für die elektrische Kontaktierung der Proben und TEMP kann im Rahmen dieser Arbeit auf verschiedene Methoden zurück gegriffen werden. Zum Einen ist es möglich, mittels Wedge-Bondens von Gold- oder Aluminium- (mit 1 % Silizium) Draht die Probe und Metallleiterbahnen zu kontaktieren. Zum Anderen kann mittels Indium oder Leitsilber Golddraht auf den Metallleiterbahnen befestigt werden. Das Bonden von Golddraht funktioniert nicht, der Draht geht keine mechanische Verbindung mit den untersuchten Halbleitermaterialien ein und die Metallleiterbahnen sind nicht stabil genug um den Draht zu halten. Das Bonden mit dem Aluminium-/Siliziumdraht funktioniert zuverlässig, erzeugt aber eine ohmsche Kontaktierung der zu untersuchenden Halbleiter. Um nur die Metallleiterbahn zu kontaktieren, muss Golddraht mittels Indium oder Leitsilber an den entsprechenden Kontaktstellen der Leiterbahnen befestigt werden. Bei der Entwicklung der TEMP muss dies berücksichtigt werden. Das Wedge-Bonden kann auf Flächen kleiner  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  durchgeführt werden, die Kontaktierung mittels Indium und Leitsilber erfordert Flächen größer  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ , da dies per Hand durchgeführt wird.

Die verschiedenen Kontaktierungsmethoden werden benötigt, um gezielt nur die Metallleiterbahnen oder den zu untersuchenden Halbleiter zu kontaktieren. Die Metallleiterbahnen haben nach der Herstellung keinen ohmschen Kontakt zum Halbleiter. Das ist für die Nutzung und Übertragung der TEMP auf andere Materialsysteme eine Voraussetzung. Die Messung der Thermospannung erfordert, dass kein Stromfluss zwischen den Thermospannungskontakten auftritt. Wäre beispielsweise die gesamte Metallleiterbahn eines Thermometers mit dem Halbleiter in ohmschen Kontakt, so würde beim Auftreten von Temperaturdifferenzen im Halbleiter und der Leiterbahn ein elektrischer Strom fließen. Der Grund dafür ist, dass die Temperaturdifferenzen Thermodiffusionsströme im Halbleiter und der Leiterbahn verursachen. Bei einem ohmschen Kontakt können sich die entstehenden Ladungstrennungen ausgleichen und es würde sich kein statisches Gleichgewicht einstellen.

Für die Heizer gilt ähnliches, es ist keine Parallelleitung der Heizströme durch den Halbleiter gewünscht, da diese die Messung der Thermospannung beeinflussen können. Daher ist es notwendig, dass die Heizer keinen ohmschen Kontakt zum Halbleiter haben und die Thermometer nur an einer definierten Stelle, im Bereich des Thermometers einen ohmschen Kontakt zum Halbleiter besitzen.

## Ohmsche Kontakte

Die Messung des Seebeck-Koeffizienten benötigt zwei ohmsche Kontakte im Bereich der Thermometer. Die Bestimmung der elektrischen Transportparameter erfolgt über van-der-Pauw und Hallmessungen, wofür vier ohmsche Kontakte benötigt werden. Die ohmschen Kontakte der Thermometer können für die van-der-Pauw und Hallmessungen genutzt werden, es wurden aber noch zwei weitere ohmsche Kontakte in der Nähe der Heizer am Probenrand gefertigt. Die ohmschen Kontakte werden stets durch Wedge-Bonden mit Aluminium/Silizium (99 %/1 %) hergestellt. Um die mechanische Befestigung der Bond-Kontakte zu verstärken, erfolgt eine Herstellung von  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$  große Metallflächen, sogenannten Bondpads. Die so hergestellten Bondkontakte zeigen stets ohmsche Kennlinien. Die Bondkontakte sind in etwa kreisrund mit einem Durchmesser kleiner  $75 \mu\text{m}$  und werden daher als Punktkontakte betrachtet. Es wurden im Vorfeld auch Versuche mit elektronenstrahlverdampften Titan und Gold und nachträglichem Einlegieren durchgeführt. Die derartig hergestellten Kontakte mit vergleichbarer Kontaktfläche zeigten höhere Kontaktwiderstände und nicht immer ohmsches Verhalten, sodass von einer Herstellung der ohmschen Kontakte über diese Methode hier abgesehen wird.

Um ohmsche Kontakte an einem Metall-Halbleiter-Übergang zu erzeugen, darf keine Barriere bestehen, welche den Ladungsträgertransport zwischen Metall und Halbleiter behindert. Liegt eine Barriere vor, so bezeichnet man den Kontakt als Schottky-Kontakt. Wenn die Barriere klein ist im Vergleich zur Energie der Ladungsträger, so sind ohmsche Kennlinien mit einem erhöhten Kontaktwiderstand zu beobachten. Die Schottky-Barrierenhöhe  $\Phi_B$  ergibt sich für einen  $n$ -dotierten Halbleiter durch die Differenz der Austrittsarbeit des Metalls  $\Phi_M$  und der Elektronenaffinität des Halbleiters  $\chi_S$

$$\Phi_B = \Phi_M - \chi_S. \quad (5.1)$$

Mit einer Elektronenaffinität von  $\chi_{\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3} = 4.00 \pm 0.05 \text{ eV}$  [32] und den Austrittsarbeiten für Aluminium  $\Phi_{\text{Al}} = 4.28 \text{ eV}$  und Titan  $\Phi_{\text{Ti}} = 4.33 \text{ eV}$  [155] ergeben sich Schottky-Barrieren in der Größenordnung von  $\Phi_B \approx 0.3 \text{ eV}$ . Diese Barrierenhöhe ist groß im Vergleich zur thermischen Energie der Ladungsträger bei Raumtemperatur von etwa  $26 \text{ meV}$  und es ist ein Schottky-Kontakt zu erwarten.

Die elektrische Kontaktierung mittels des Aluminium-Bonddrahts zeigt stets ohmsche Kontakte. Dies lässt sich folgendermaßen verstehen. Durch den hohen Anteil von Silizium in dem Aluminium-Bonddraht und der Eigenschaft, dass Aluminium mit Sauerstoff passiviert treten zwei Effekte auf, welche die Barrierenhöhe reduzieren. Zum einen sorgt das Silizium für eine zusätzliche Dotierung des  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  an dem Metall-Halbleiterübergang, zum anderen passiviert das Aluminium teilweise mit dem Sauerstoff des  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  an der Grenzfläche. Diese Diffusion des Sauerstoffs wird durch die Temperaturerhöhung beim

Bondprozess gefördert. Beide Effekte bewirken eine Erhöhung der Dotierung des  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an der Grenzfläche, was das chemische Potential anhebt und die Barriere verringert.

Analog erklärt sich die in der Literatur beobachtete Herstellung ohmscher Kontakte mit Titan und anschließendem Tempern [156, 157]. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie wurde nachgewiesen [156], dass sich die Sauerstoffkonzentration nach dem Tempern im Bereich des Ti- $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Übergangs im  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verringert und im Titan erhöht. Die entstandenen Sauerstoff-Vakanzen wirken als Donator, welche das chemische Potential anheben und die Barrierenhöhe verringern. Zusätzlich kann es sein, dass das Titan und der Sauerstoff an der Grenzfläche Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\Phi_{\text{Ti}_2\text{O}_3} = 3.6\text{-}3.9$  eV) bildet, was eine verringerte Barrierenhöhe zum  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bildet.

Mittels gesputtertem Titan und anschließendem Tempern konnten in dieser Arbeit keine ohmschen Kontakte erzeugt werden. Es wird vermutet, dass das Titan beim Sputterprozess schon mit Sauerstoff reagiert hat und so keine Diffusion des Sauerstoffs vom  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an der Grenzfläche stattfinden kann.

### Schottky-Kontakte

Die Metallleiterbahnen bilden mit dem Halbleiter einen Schottky-Kontakt, da kein reines Titan aufgedampft wird und sie nicht getempert werden. Der dynamische Widerstand dieses Kontakts ist im Bereich von M $\Omega$  und eignet sich daher für die Fertigung von Thermometer- und Heizerleiterbahnen auf den Probenoberflächen. Um nur die Metallleiterbahnen elektrisch zu kontaktieren, werden Golddrähte mittels Indium oder Leitsilber an den Kontaktstellen der Leiterbahn befestigt. Sowohl Indium, als auch Silber, bildet keinen ohmschen Kontakt mit den untersuchten Halbleitern, sodass es kein Problem ist, wenn bei der Kontaktierung ein direkter Kontakt zwischen dem Halbleiter und dem Indium oder Leitsilber entsteht. Die Golddrähte werden mit einem Skalpell auf Länge zugeschnitten und dann an der Kontaktierungsstelle positioniert. Das Indium oder Leitsilber wird dann mit einem dünnen, spitzen Holzstift um den Draht angebracht. Indium verhält sich dabei vergleichbar mit Knete und wird mit leichtem Druck fixiert. Der Vorteil ist, dass Indium gezielt aufgebracht werden kann. Nachteilig bei der Verwendung von Indium ist, dass teilweise viel Kraft aufgewendet werden muss und es gelegentlich am Holzstift haften bleibt. Leitsilber verhält sich wie flüssiger Kleber und wird um den Draht verteilt. Vorteile von Leitsilber sind, dass man es gut dosieren und feiner aufbringen kann, als Indium. Nachteilig ist, dass es Zeit braucht, um komplett auszutrocknen und bei unsachgemäßer Handhabung die Probenoberfläche verunreinigen kann.

## 5.2 Technische Umsetzung mittels optischer Lithographie, Magnetron Sputtern, Lift-Off und Wedge-Bonden

Die Probenpräparation erfolgt für alle untersuchten Proben nach dem gleichen Schema. Dieses Schema ist grob in Abb. 5.3 gezeigt. Zunächst findet eine Reinigung der Probe statt. Dazu wird der Kristall nacheinander in Aceton und Isopropanol gegeben und dieses für 5 Minuten bis knapp unter den Siedepunkt erhitzt. Die Lösemittel sollen dabei eventuelle Rückstände auf der Probenoberfläche entfernen. Das Isopropanol wird dann durch



Abblasen mit trockenem Stickstoff entfernt. Anschließend wird die Probe auf einer Heizplatte bei etwa 120 °C für 5 Minuten getrocknet. Es ist darauf zu achten, das Material zu trocknen, da im nächsten Schritt der Fotolack aufgebracht wird und Wasserrückstände auf der Probenoberfläche eine homogene Verteilung des Lacks behindern würden.

Nach dem Trocknen erfolgt die Befestigung der Probe mittels Unterdruck auf dem Rotationssteller eines Spincoaters. Es wird eine Minute gewartet, damit die Probe abkühlen kann. Es ist wichtig, dass die Probe etwas abkühlt, da ansonsten die Lösemittel im Fotolack zu schnell verdampfen würden und eine inhomogene Lackstruktur entstünde. Andererseits sollte die Probe nicht zu stark abkühlen, da sich ansonsten wieder Wasser aus der Umgebung auf der Oberfläche anlagern kann. Eine Wartezeit von einer Minute erwies sich als ideal, um eine homogene Lackschicht auf der Probenoberfläche zu erzeugen. Als nächstes wird mittels einer Mikroliterpipette 60  $\mu\text{l}$  an Fotolack auf der Probenoberfläche aufgebracht. Sogleich wird der Spin-Prozess gestartet. Der Probenteller beschleunigt innerhalb von 3 Sekunden auf 4000 Umdrehungen pro Minute und hält diese Geschwindigkeit für 40 Sekunden. Der verwendete Fotolack AZ®ECI 3027 der Firma MicroChemicals hat nach dieser Auftragung eine Schichtdicke von etwa 2.7  $\mu\text{m}$ . Durch die quadratische Grundform der Kristalle kommt es bei der Rotation zu Luftverwirbelungen an den Ecken und Rand der Probe, welche dort eine erhöhte Verdunstung der Lösungsmittel des Lacks begünstigt. Dadurch ist im äußeren Bereich der Probe der Lack nicht homogen und die nachfolgende Fotolithographie funktioniert in diesem Bereich (etwa 0.5 mm vom Rand) nicht zuverlässig. Die effektiv nutzbare Probenoberfläche ist somit etwa 4x4 mm<sup>2</sup>, was ausreichend für die Herstellung der TEMP ist.

Nach der Belackung wird die Probe für eine Minute auf eine Heizplatte mit 90 °C gegeben, um den sogenannten *Softbake*-Prozess durchzuführen. Hierbei verdunstet der Großteil der verbliebenen Lösungsmittel im Lack, er wird mechanisch und chemisch stabil und kann dann weiter prozessiert werden.

Anschließend folgt die Installation und Ausrichtung der Probe in dem Microwriter der Firma Durham Magneto Optics. Die Belichtung im Microwriter erfolgt über einen Laser mit einem 1  $\mu\text{m}$  großen Fokuspunkt und einer Wellenlänge  $\lambda = 405 \text{ nm}$  bei einer Leistung von 180 mJ/cm<sup>2</sup> über das Abrastern der Probenoberfläche. Hierbei wird an den gewünschten Stellen der Laser eingeschaltet und die Probe beleuchtet. Die Beleuchtung löst eine Photoreaktion des Lacks aus. Dieser ändert seine chemische Komposition an den beleuchteten Stellen und lässt sich durch Kontakt mit einer Entwicklerlösung entfernen.

Als Entwickler dient AZ®726 MIF der Firma MicroChemicals. Die belichtete Probe wird bei Raumtemperatur für 60 bis 120 Sekunden in die Entwicklerlösung gegeben. Ist die Lithographie erfolgreich verlaufen, so kann mit weiteren Prozessierungsschritten fortgefahren werden. Dafür wird die Probe zunächst mit Stickstoff trocken geblasen und für 5 Minuten bei 90 °C auf einer Heizplatte getrocknet.

Im nächsten Schritt erfolgt die Beschichtung der Probe mit Metall. Das Metall wird mithilfe eines Sputter-Coaters über das Magnetron-Sputter-Verfahren auf die Probenoberfläche abgeschieden. Dazu wird die Probe auf einem drehbaren Teller im abgeschlossenen Volumen des Sputter-Coaters fixiert. Der Sputter-Coater Q 300T D der Firma Quorum Technologies verfügt über zwei Kathoden, an denen das zu sputternde Material in Form von Targets befestigt wird. Die Targets sind dünne, runde, hochreine Scheiben aus dem zu sputternden Material und können ausgetauscht und ersetzt werden. Die Anode befindet sich unter dem

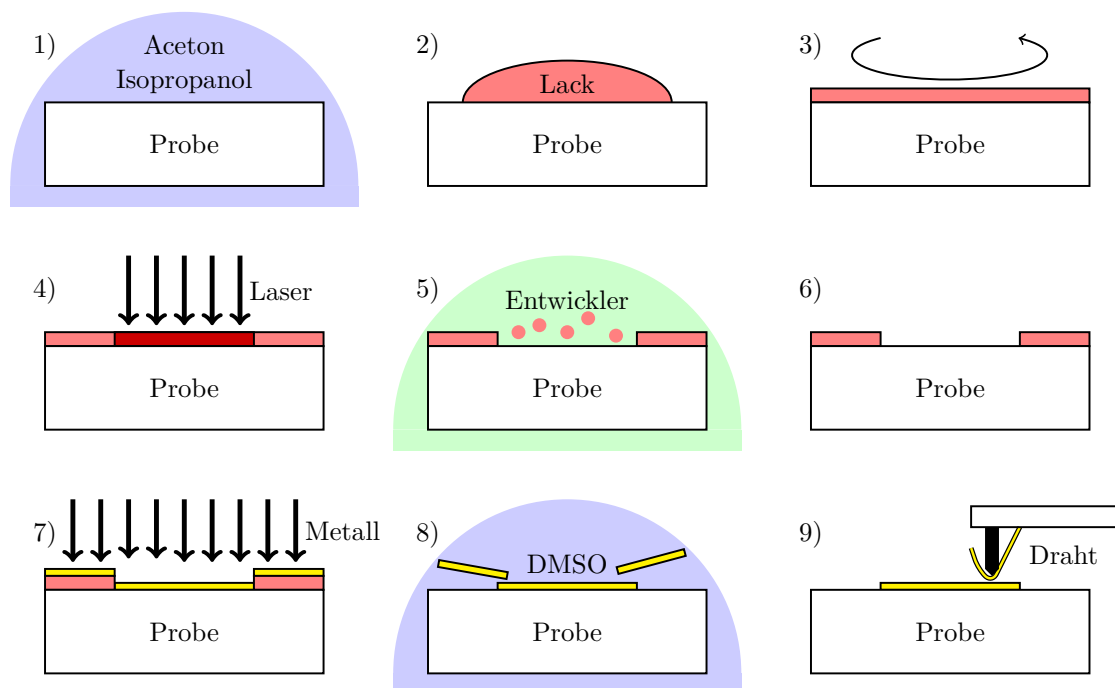


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Probenpräparation. Die Probe wird zunächst gereinigt (1) und anschließend belackt (2). Die Verteilung des Lacks erfolgt durch das Spin-Coating Verfahren (3). Danach folgt die Lithographie (4). Anschließend wird die Probe in eine Entwicklerlösung gegeben (5) und damit die gewünschten Strukturen an der Oberfläche geschaffen (6). Mittels Magnetron-Sputtern kann nun Metall auf der Oberfläche deponiert werden (7). Die ungewünschten Strukturen werden durch einen Lift-Off Prozess entfernt (8). Abschließend kann die Probe bzw. die erstellten Metallstrukturen kontaktiert werden (9).

drehbaren Teller. Zunächst wird mittels einer Pumpe ein Vakuum ( $p \leq 10^{-4}$  mbar) erzeugt und anschließend etwas Argon in die Kammer gelassen ( $p \approx 10^{-3}$  mbar). Freie Elektronen werden erzeugt und durch eine hohe Spannung zwischen Anode und Kathode beschleunigt, was ein Argonplasma zündet. Die Plasma-Ionen werden ebenfalls durch die Spannung zwischen Anode und Kathode beschleunigt und treffen mit hoher kinetischer Energie auf das Target. Dadurch werden Atome und kleine Kristallite aus dem Target gelöst und fallen auf die darunter befindliche Probe. Weiterhin werden Sekundärelektronen aus dem Target freigesetzt, welche wiederum Argon Atome ionisieren und somit ein stationäres Plasma erzeugen. Beim Magnetron-Sputtern befindet sich im Bereich der Targets ein Magnetfeld, welches die freien Elektronen auf Spiralbahnen lenkt und somit eine höhere Ionisation der Argon Atome in der Nähe der Targets ermöglicht. Durch die gesteigerte Effizienz ist der Prozess bei geringerem Umgebungsdruck möglich und erzeugt somit qualitativ hochwertigere Schichten. Das verwendete Gerät verfügt über zwei Targets, welche mit Blechen (*shutter*) verschlossen werden können. Dies findet beispielsweise während der Reinigung

Anwendung. Weiterhin ist es möglich, den Probenhalter zwischen den beiden Targets zu bewegen. Nach dem Sputterprozess wird die Probenkammer mit Stickstoff geflutet und die Probe kann entnommen werden.

In dieser Arbeit wird Titan und Gold verwendet, wobei das Titan als Haftvermittler dient. Da Titan oxidiert, wird das Target vor dem Beschichtungsprozess mehrmals mit erhöhtem Strom ( $I = 150$  mA) gereinigt. Das abgeschiedene Material lagert sich dabei auf dem Shuttle ab. Dann wird die Probe mit  $I = 100$  mA für 20 Sekunden mit Titan beschichtet. Dies entspricht einer Schichtdicke von etwa 7 nm. Darauf folgt eine Beschichtung mit Gold bei  $I = 10$  mA für 200 Sekunden. Dies entspricht einer Schichtdicke von 35 nm. Eine Reinigung des Goldtargets ist dabei nicht erforderlich. Das Metall hat sich gleichmäßig auf der Oberfläche abgelagert und bedeckt sowohl die entwickelten Stellen auf der Probe, als auch den verbliebenen Lack.

Der verbliebene Lack wird nun entfernt. Dieser Prozess wird als Lift-Off bezeichnet und stellt einen der schwierigsten Prozessierungsschritte dar, da hierbei die finalen Strukturen auf der Probenoberfläche erzeugt werden. Für den Lift-Off-Prozess findet in dieser Arbeit Dimethylsulfoxid (DMSO) Anwendung. DMSO ist ein Lösemittel mit einem Siedepunkt bei 189 °C bei Normaldruck. Es wird verwendet, da der hohe Siedepunkt erlaubt, den Lift-Off-Prozess bei höheren Temperaturen (in der Regel um 130 °C) durchzuführen. Die erhöhte Brownsche Molekularbewegung fördert die rasche Lösung des Lacks. Wenn der Lack sich löst, löst sich auch die auf dem Lack aufgebraute Metallschicht und nur die gewünschten Strukturen bleiben übrig. Da beim Sputter-Prozess die Metallatome nicht gerichtet auf die Oberfläche treffen, kann es zu Schatteneffekten kommen die den Lift-Off-Prozess behindern. Daher kann es nötig sein, durch mechanische Kraft, nachzuhelfen. In dieser Arbeit wurde je nach Bedarf mit kurzen Ultraschallbädern oder dem Umspülen der Oberfläche mithilfe einer Pipette der Lift-Off-Prozess gefördert, nachdem sich die Probe für 3 Minuten in dem 130 °C warmen DMSO befand. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die gewünschten Strukturen nicht beschädigt werden. War der Lift-Off-Prozess erfolgreich, so wird die Probe nochmals in Aceton und Isopropanol gereinigt, getrocknet und kann dann getestet und kontaktiert werden.

Die Bondkontakte werden mittels eines Wedge-Bonders HB06 der Firma tpt hergestellt. Beim Bond-Prozess wird ein dünner Draht (in dieser Arbeit Gold oder Aluminium) mit einer definierten Kraft über eine feine Spitze auf die zu kontaktierende Fläche gedrückt. Die Spitze führt dabei Ultraschallschwingungen aus. Dadurch kommt es zu einer Erwärmung des Drahts unter der Spitze und es entsteht eine feste Verschweißung mit der Kontaktfläche. Der Draht wird dann zur zweiten zu kontaktierenden Fläche geführt und dort verschweißt und abgetrennt.

### 5.3 Test der TEMP und Allgemeines zur Übertragbarkeit auf andere Materialien

Um die Reproduzierbarkeit und Zuverlässigkeit der TEMP zu ermitteln, gilt es vor allem die Funktion der Thermometer und Thermospannungskontakte zu testen. In Abb. 5.4 sind die gemessenen Vier-Punkt-Widerstände für zwei Thermometer als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Kennlinien wurden sowohl während des Abkühlens, als auch des

Aufwärmens der Messumgebung aufgenommen. Es ist gut zu erkennen, dass die gemessenen Widerstände dem Bloch-Grüneisen-Fit nach Gleichung (2.5) folgen und die Punkte beim Abkühlen und Erwärmen reproduziert werden können. Im Inset sind die gemessenen Vier-Punkt-Widerstände über den gemessenen Temperaturen bei verschiedenen Heizleistungen dargestellt. Auch hier ist zu erkennen, dass die gemessenen Widerstände und damit ermittelten Temperaturen der Thermometer dem Bloch-Grüneisen-Gesetz folgen. Mit diesem Test konnte gezeigt werden, dass sich die Metallthermometer für die Bestimmung der Temperatur eignen.

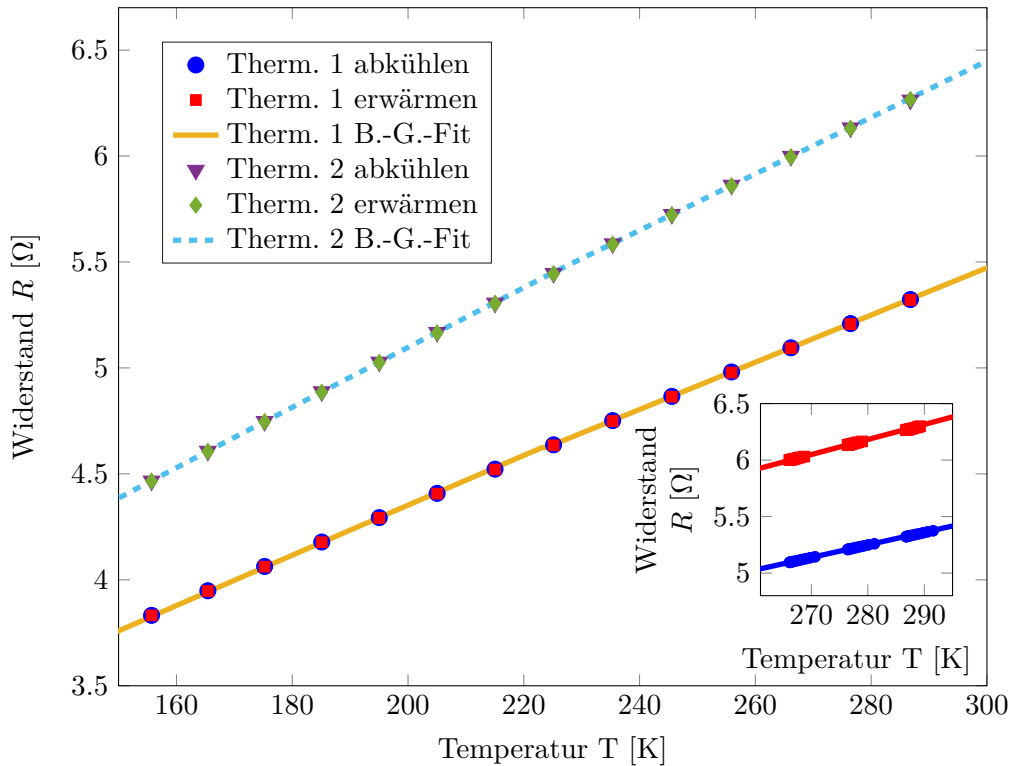


Abbildung 5.4: Erster Test der Thermometerleiterbahnen. Dargestellt ist der Vier-Punkt-Widerstand als Funktion der Badtemperatur für zwei Thermometer. Es wurde jeweils der Widerstand während des Abkühlens und Erwärmens dargestellt. Weiterhin ist der nach Gleichung (2.5) berechnete Bloch-Grüneisen-Fit dargestellt. Im Inset ist der Widerstand der Thermometer bei verschiedenen Heizleistungen des Linienheizers über der Temperatur der Thermometer gezeigt. Auch hier ist der Bloch-Grüneisen-Fit gezeigt.

Der Test der Thermospannungskontakte ist in Abb. 5.5 dargestellt. Es wurde der Zwei-Punkt-Leitwert als Funktion der Badtemperatur bestimmt. Der Temperaturverlauf entspricht der Erwartung für den Leitwert eines Halbleiters. Im Inset sind für zwei Temperaturen exemplarische  $I-U$ -Kennlinien gezeigt. Die Kennlinien sind linear und zeigen damit ohmsches Verhalten. Zusammen mit dem Temperaturverlauf des Leitwerts wird auf eine gute ohmsche Kontaktierung der Thermospannungskontakte geschlossen.

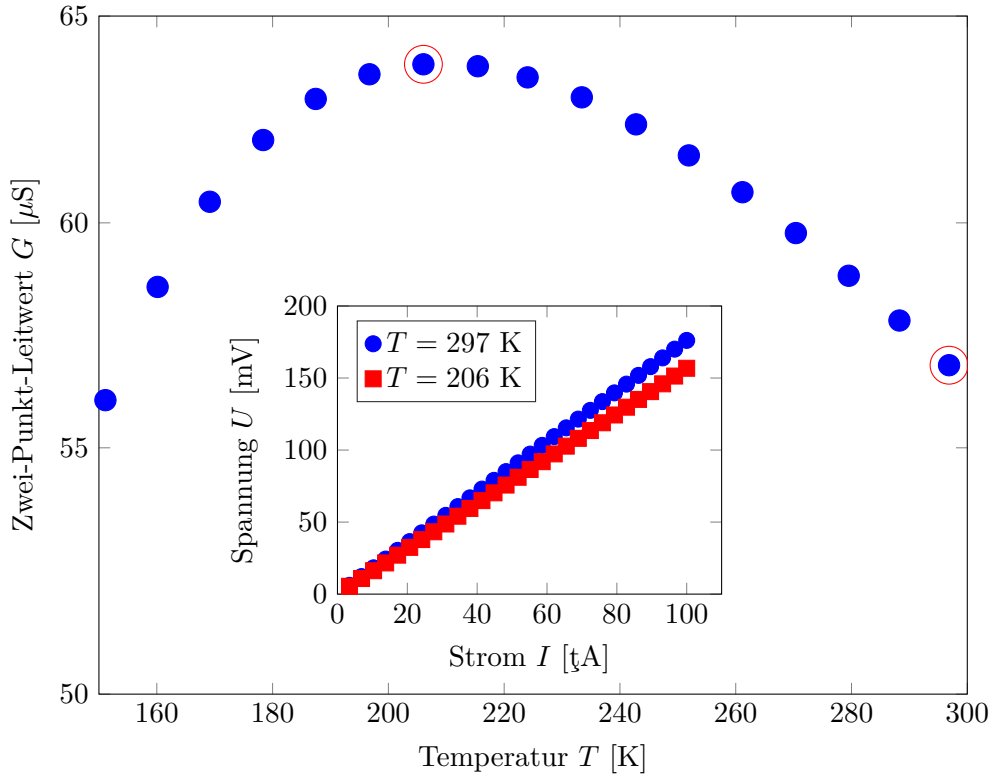


Abbildung 5.5: Erster Test der Thermospannungskontakte an der Probe GaO-I-185nm. Dargestellt ist der Zwei-Punkt-Leitwert  $G$  als Funktion der Badtemperatur. Für zwei ausgewählte Temperaturen (markierte Messpunkte) sind die  $I-U$ -Kennlinien im Inset dargestellt. Die Kennlinien zeigen ohmsches Verhalten. Der Temperaturverlauf des Leitwerts entspricht der Erwartung für Halbleiter. Daraus wird auf einen guten ohmschen Kontakt an den Thermospannungskontakten geschlossen.

Zuletzt muss getestet werden, ob eine Thermospannung messbar ist und sich diese linear mit der Temperaturdifferenz verändert. Dazu wurden verschiedene Heizströme in den Linienheizer eingeprägt und die Thermospannung als Funktion der Zeit gemessen. Ein repräsentatives Beispiel ist rechts in Abb. 5.6 gezeigt. Die Änderung der Thermospannung tritt auf, weil sich nach Anlegen des Heizstroms auch die “kalte” Seite der Probe langsam erwärmt. Die Thermospannung wird stabil, sobald eine stationäre Temperaturverteilung in der Probe erreicht ist. Für die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten wird die gemessene Thermospannung, bei stabiler Temperaturverteilung, verwendet. Danach wird bei konstanter Heizleistung die Temperatur in beiden Thermometern gemessen, um die Thermospannung als Funktion der Temperaturdifferenz (links, Abb. 5.6) darzustellen. Über einen linearen Fit der ermittelten Daten kann aus dem Anstieg der Seebeck-Koeffizient ermittelt werden.

Die TEMP lässt sich theoretisch auf andere Halbleitermaterialien übertragen. Beachtet

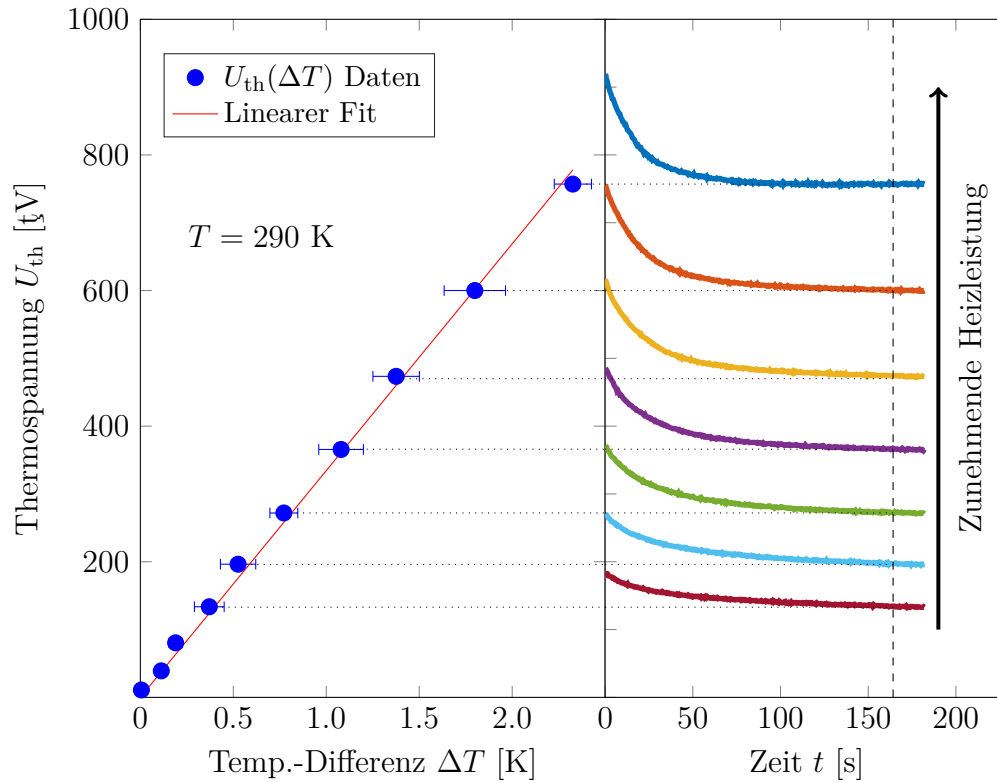


Abbildung 5.6: Erste Testmessung der Thermospannung an der Probe GaO-I-185nm. Rechts: Exemplarische, zeitaufgelöste Messung der Thermospannung bei verschiedenen Heizleistungen. Die zeitabhängige Änderung der Thermospannung erklärt sich durch die dynamische Temperaturverteilung in der Probe. Links: Exemplarische Darstellung der Thermospannung als Funktion der Temperaturdifferenz. Aus dem Anstieg des linearen Fits wird der Seebeck-Koeffizient bestimmt. Die Messungen wurden bei einer Badtemperatur von 290 K durchgeführt.

werden muss, dass die Metalleiterbahnen auf der Probenoberfläche keinen ohmschen Kontakt zum Halbleiter haben. Andererseits muss es möglich sein, an definierten Positionen (z.B. im Bereich der Thermometer) einen ohmschen Kontakt zum Probenmaterial herzustellen. In der Praxis ist das möglich, indem entweder verschiedene Materialien für die ohmschen Kontakte der Probe und die Metalleiterbahnen genutzt werden, oder indem eine elektrisch isolierende Maske zwischen Probenoberfläche und der TEMP aufgebracht wird, welche im Bereich der Thermometer Fenster aufweist.

## 6 Elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

In diesem Kapitel gibt es zunächst eine Übersicht über die untersuchten  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Proben. Anschließend werden die experimentellen Daten inklusive der theoretischen Modelle und ermittelten physikalischen Parameter präsentiert. Es wird zunächst auf die Ergebnisse für die elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften von Volumenmaterial und anschließend von dünnen epitaktischen Schichten eingegangen.

### 6.1 Überblick über die untersuchten $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Einkristalle

Die in dieser Arbeit zu untersuchenden Einkristalle, wurden von Dr. Zbigniew Galazka am Leibniz-Institut für Kristallzüchtung in Berlin mittels des Czochralski-Verfahrens hergestellt. Während des Wachstums der Einkristalle lag keine gezielte Dotierung vor. Die untersuchten Volumenkristalle stammen aus unterschiedlichen Herstellungsladungen. Damit werden unterschiedliche Dotierungen und Kristallqualitäten und somit verschiedene elektrische und thermoelektrische Eigenschaften erwartet.

Hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften der  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Volumenkristalle werden drei verschiedene Kristalle betrachtet. Zunächst wird die in [148] als Referenz hergenommene und als *Bulk* bezeichnete Volumenprobe mit einer Dicke von  $d = 233 \mu\text{m}$  hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften untersucht. Da diese Volumenprobe im Vergleich mit allen  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Volumenproben dieser Arbeit die geringste freie Ladungsträgerdichte aufweist ( $n_{T=300\text{ K}} = 9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), wird sie als *Bulk-LowDop* bezeichnet. Weiterhin ist die in [158] als *G100* bezeichnete Volumenprobe Gegenstand der Untersuchung. Die Probe hat eine Dicke von  $d = 525 \mu\text{m}$  und wird in dieser Arbeit aufgrund der Ladungsträgerdichte von  $n_{T=300\text{ K}} = 2.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  als *Bulk-MidDop* bezeichnet. Zuletzt wird die  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Volumenprobe *Bulk-HighDop* betrachtet, welche eine Dicke von  $d = 500 \mu\text{m}$  aufweist und im Vergleich zu den  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Volumenproben dieser Arbeit die höchste freie Ladungsträgerdichte ( $n_{T=300\text{ K}} = 6.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) hat.

An den Proben Bulk-MidDop und Bulk-HighDop werden sowohl die elektrischen, als auch die thermoelektrischen Eigenschaften charakterisiert. Im Vergleich zur Literatur wird bei der Betrachtung der Ladungsträgerkonzentration die Temperaturabhängigkeit der Fermi-Energie berücksichtigt und bei der Untersuchung der Beweglichkeit die Streuung an neutralen Störstellen, ionisierten Störstellen, polaren optischen Phononen, akustischen Phononen und an Potentialbarrieren konsequent berücksichtigt.

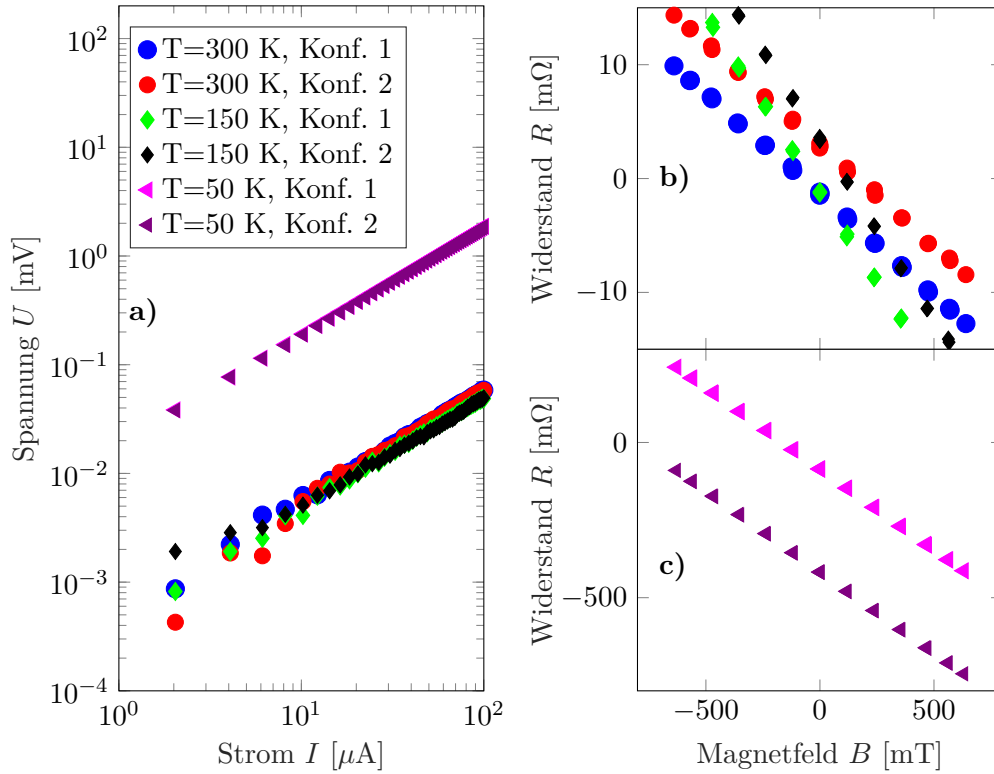


Abbildung 6.1: Exemplarische Kennlinien für die elektrische Charakterisierung der  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Volumenprobe Bulk-MidDop ( $n_{T=300\text{ K}} = 2.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) aufgenommen bei  $T = 50, 150$  und  $300 \text{ K}$ . In (a) sind  $I$ - $U$ -Kennlinien für zwei unterschiedliche van-der-Pauw Konfigurationen gezeigt. In (b) und (c) sind die Magnetowiderstandsmessungen  $R(B)$  für zwei unterschiedliche Hall-Konfigurationen dargestellt.

## 6.2 Elektrische Eigenschaften von $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Einkristallen

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ , Hall-Ladungsträgerdichte  $n$  und Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Einkristallen werden untersucht, um die Ergebnisse aus der Literatur [33, 104, 147, 148, 159–162] reproduzieren und diskutieren zu können. Einerseits stellt die Literatur eine gute Referenz für die verwendeten Mess- und Auswertungsmethoden dar, andererseits zeigen diese Studien auch Grenzen auf, da andere bzw. weniger Modelle für den Ladungsträgertransport berücksichtigt wurden. Das Verständnis um die elektrischen Eigenschaften der  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Volumenkristalle im gesamten Temperaturbereich erlaubt die Bestimmung des thermodiffusiven Anteils des Seebeck-Koeffizienten und damit einen tieferen Einblick in die grundlegenden thermoelektrischen Eigenschaften von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



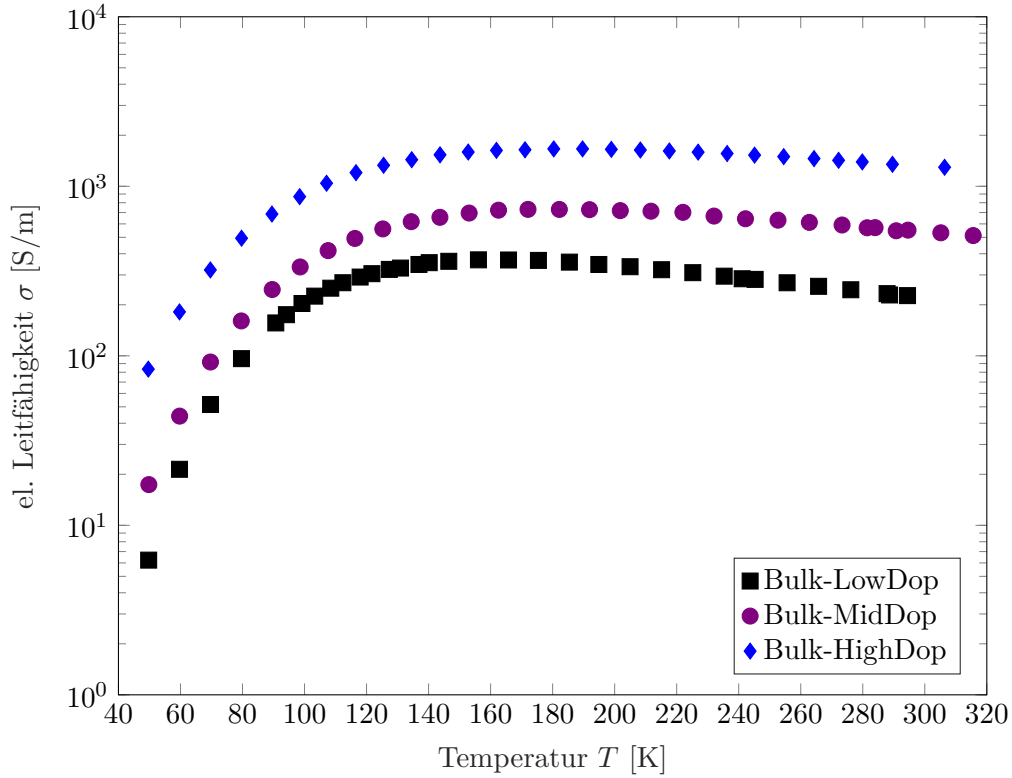


Abbildung 6.2: Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  als Funktion der Temperatur  $T$  für die  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Volumenproben Bulk-LowDop [148] ( $n_{T=300\text{ K}} = 9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), Bulk-MidDop ( $n_{T=300\text{ K}} = 2.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) und Bulk-HighDop ( $n_{T=300\text{ K}} = 6.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Es ist zu erkennen, dass sich die elektrische Leitfähigkeit bei Volumenmaterial um fast einen Faktor 10 voneinander unterscheiden kann, die Temperaturabhängigkeit aber vergleichbar bleibt.

Die elektrischen Eigenschaften werden durch die Messung von  $I$ - $U$ -Kennlinien in van-der-Pauw und Hall-Konfiguration bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die  $I$  –  $U$ -Kennlinien müssen Ohmsches Verhalten aufweisen, also linear sein, um die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und die Hall-Ladungsträgerdichte  $n$  exakt bestimmen zu können. Exemplarische Kennlinien für van-der-Pauw- ( $U(I)$ ) und Hall-Messungen ( $R(B)$ ) für jeweils zwei Konfigurationen sind in Abb. 6.1 (a) bis (c) zu sehen. Alle gezeigten Kennlinien weisen ein lineares Verhalten auf. In Abb. 6.1 (a) ist zu erkennen, dass die gewählte Kontaktierungsmethode der  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Proben zu guten Ohmschen Kontakten führt, welche auch für die Messung des Magnetowiderstands  $R(B)$  in (b) und (c) genutzt werden können.

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  ist in Abb. 6.2 als Funktion der Temperatur für die untersuchten Volumenproben abgebildet. Es fällt auf, dass der Raumtemperaturwert für die  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Einkristalle um fast eine Größenordnung von  $\sigma_{T=300\text{ K}} = 200$  bis  $1300 \text{ S/m}$  variieren kann. Trotz dieser Varianz ist die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leit-

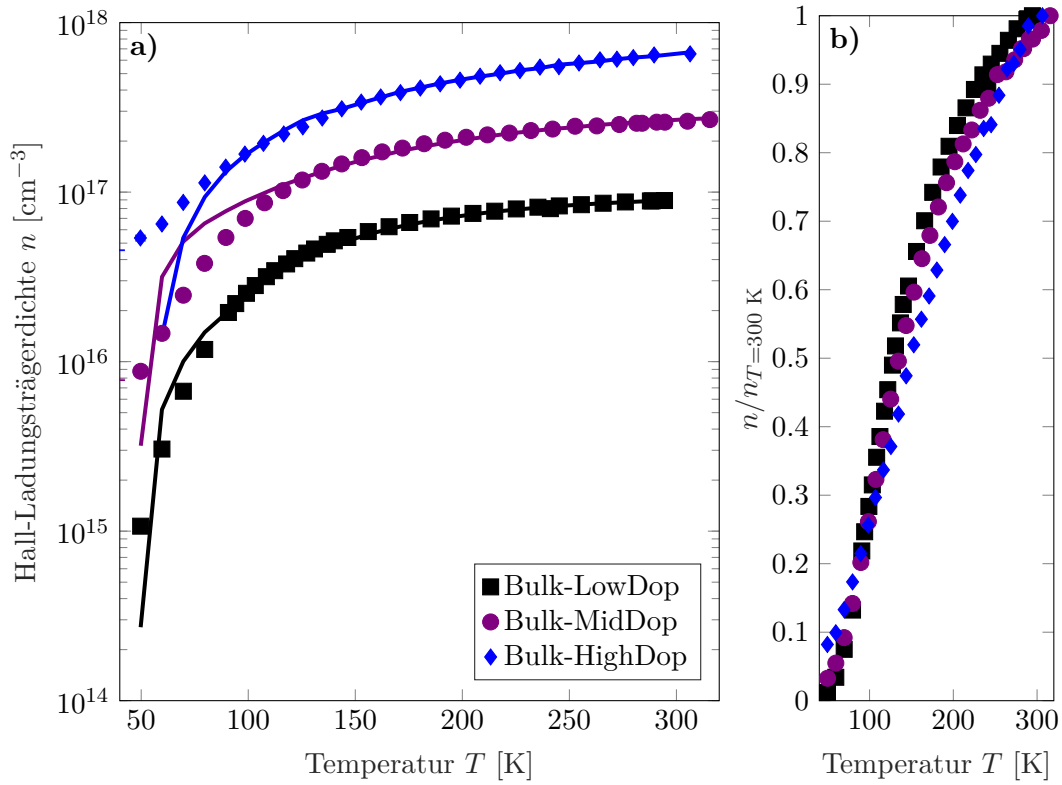


Abbildung 6.3: Hall-Ladungsträgerdichte  $n$  (a) und auf den Raumtemperaturwert normierte Ladungsträgerdichte  $n/n_{T=300 K}$  (b) als Funktion der Temperatur  $T$  für die  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Volumenproben Bulk-LowDop [148] ( $n_{T=300 K} = 9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), Bulk-MidDop ( $n_{T=300 K} = 2.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) und Bulk-HighDop ( $n_{T=300 K} = 6.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). In (a) sind zusätzlich die nach Gleichung (2.14) berechneten Ladungsträgerdichten für ein Donatorniveau dargestellt.

fähigkeit ähnlich. Mit abnehmender Temperatur steigt die Leitfähigkeit zunächst leicht an und bildet im Bereich von  $T = 120$  bis  $140$  K ein lokales Maximum. Für tiefere Temperaturen fällt die Leitfähigkeit dann stark um mehrere Größenordnungen ab. Für ein genaueres Verständnis der elektrischen Transportprozesse wird im folgenden der Einfluss der Hall-Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit betrachtet.

In Abb. 6.3 ist die Hall-Ladungsträgerdichte  $n$  (a) und die auf den Raumtemperaturwert normierte Ladungsträgerdichte (b) in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  abgebildet. Die  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Einkristalle weisen bei Raumtemperatur Ladungsträgerdichten zwischen  $n_{T=300 K} = 9 \cdot 10^{16}$  und  $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  auf. Über das Vorzeichen der gemessenen Hall-Konstante und der Berücksichtigung der Stromrichtung bei der Hall-Messung werden Elektronen als Majoritätsladungsträger bestimmt. Dies entspricht der Erwartung, da bisher keine  $p$ -Leitung in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nachgewiesen wurde. Der Temperaturverlauf der Ladungsträgerdichte ist typisch für Halbleiter. Betrachtet man die Ladungsträgerdichte bei tiefen

Temperaturen, so ist zu erkennen, dass sie im Vergleich zu Raumtemperatur sehr gering ist. Zu höheren Temperaturen nimmt die Ladungsträgerdichte durch die thermische Aktivierung der Donatorniveaus um mehrere Größenordnungen zu. Oberhalb von  $T = 150$  K flacht die Kurve ab, da fast alle Donatorniveaus angeregt wurden und somit erschöpft sind. Eine thermische Aktivierung aus tieferen Niveaus ist nicht zu beobachten und intrinsische Leitung durch die Anregung von Elektronen aus dem Valenzband ist aufgrund der großen Bandlücke nicht zu erwarten. Die vergleichbare thermische Aktivierung kann gut durch den ähnlichen Verlauf der normierten Ladungsträgerdichte in Abb. 6.3 (b) erkannt werden. In (a) sind neben den Messdaten weiterhin die nach Gleichung (2.14) berechneten Ladungsträgerdichten für ein Donatorniveau dargestellt (durchgezogene Linien). Die Fits erklären den Temperaturverlauf von Raumtemperatur bis  $T = 100$  K sehr gut. Für tiefere Temperaturen gibt es Abweichungen zwischen den Messdaten und den theoretischen Kurven. Diese Abweichungen lassen sich beispielsweise dadurch erklären, dass noch weitere Donatorniveaus vorliegen, welche aufgrund der wenigen Datenpunkte bei tiefen Temperaturen nicht bestimmt werden können.

Probe	$n_{T=300\text{ K}}$ [cm <sup>-3</sup> ]	$E_D$ [meV]	$N_D$ [cm <sup>-3</sup> ]	$N_A$ [cm <sup>-3</sup> ]
Bulk-LowDop	$9 \cdot 10^{16}$	30.5	$1.2 \cdot 10^{17}$	$1.1 \cdot 10^{16}$
Bulk-MidDop	$2.6 \cdot 10^{17}$	20.5	$4.0 \cdot 10^{17}$	$4.6 \cdot 10^{16}$
Bulk-HighDop	$6.5 \cdot 10^{17}$	19.5	$1.2 \cdot 10^{18}$	$5.7 \cdot 10^{16}$

Tabelle 6.1: Übersicht über die Ergebnisse der Analyse der temperaturabhängigen Ladungsträgerdichte für  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Volumenproben.

Für die Donatorniveaus bei hohen Temperaturen wird die energetische Lage  $E_D$  bezüglich des Leitungsbandminimums und die Dichte bestimmt. Diese sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Weiterhin werden bei allen Kristallen Akzeptordichten im Bereich von  $N_A = 1 \cdot 10^{16}$  bis  $6 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> bestimmt. Damit erhält man Kompensationsgrade von  $K = 5$  bis 12 %. Die Ergebnisse lassen erkennen, dass mit steigender Donatordichte  $N_D$  der Abstand zwischen Donatorniveau und Leitungsbandminimum abnimmt, wodurch die Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur  $n_{T=300\text{ K}}$  zunimmt. Die Donatordichte weist eine Varianz von einer Größenordnung auf, was die unterschiedlichen Messergebnisse der elektrischen Leitfähigkeit in Abb. 6.2 erklärt. Die energetische Lage der Donatorniveaus wurde schon zuvor in anderen ungewollt dotierten  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Einkristallen beobachtet [121] und trat unabhängig von den Wachstumsbedingungen auf. Der Ursprung wird in Kristalldefekten vermutet.

Über die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und Hall-Ladungsträgerdichte  $n$  lässt sich die Beweglichkeit  $\mu$  berechnen. Die Ergebnisse für die  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Volumenproben sind als Funktion der Temperatur in Abb. 6.4 dargestellt. Zusätzlich sind die berechneten Fitfunktionen für Streuung an polaren optischen Phononen (gestrichelt), neutralen Störstellen (gepunktet), ionisierten Störstellen (weites Punkt-Strich), Potentialbarrieren (enges Punkt-Strich) und die resultierenden Fitkurven (durchgezogen) gezeigt. Bei Raumtemperatur sind die gemessenen Beweglichkeiten zwischen  $\mu = 124$  und  $158$  cm<sup>2</sup>/Vs.

Es ist zu erkennen, dass die Beweglichkeit bei hohen Temperaturen ( $T > 250$  K) durch die Streuung an polaren optischen Phononen beschränkt wird. Der Einfluss von akustischen

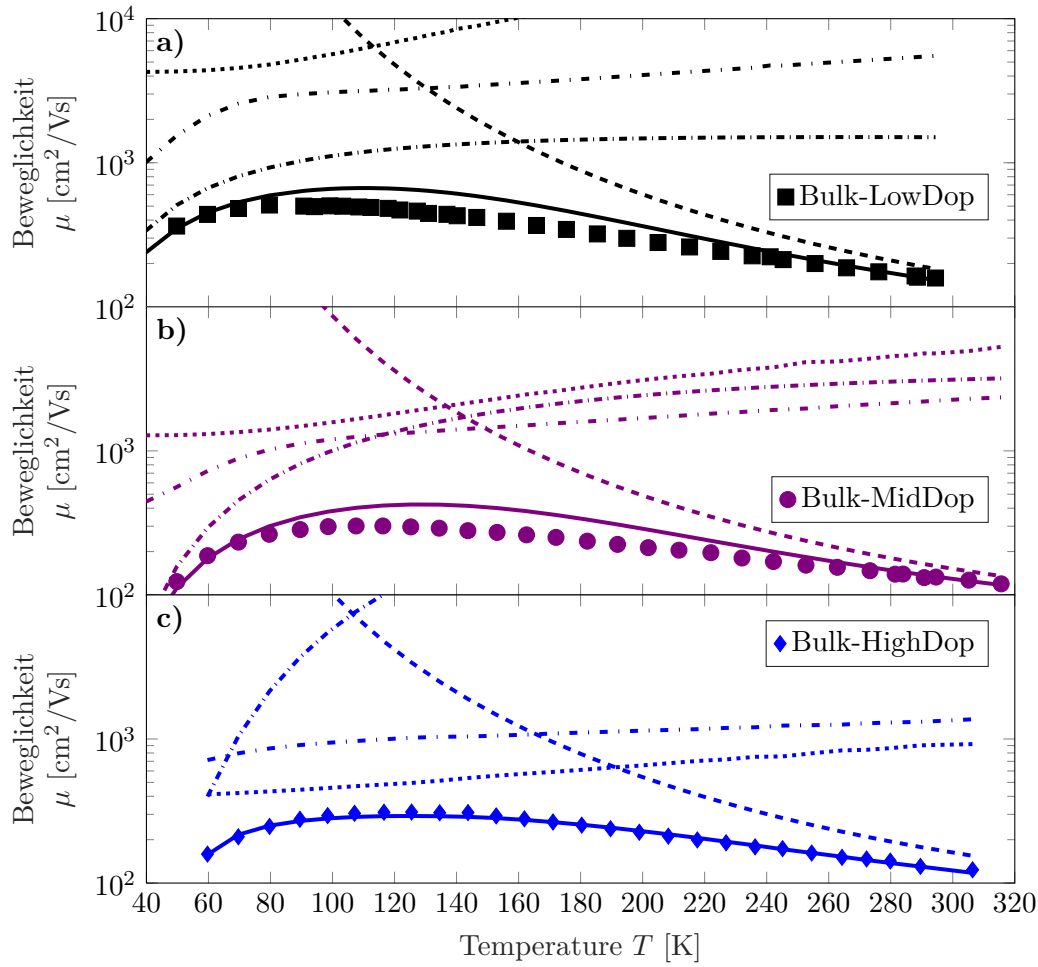


Abbildung 6.4: Beweglichkeit  $\mu$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  für die  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Volumenproben Bulk-LowDop [148] (a), Bulk-MidDop (b) und Bulk-HighDop (c). Details zur Ladungsträgerdichte sind in Tab. 6.1 zu finden. Zusätzlich sind die berechneten Fitfunktionen für Streuung an polaren optischen Phononen (gestrichelt), neutralen Störstellen (gepunktet), ionisierten Störstellen (weites Punkt-Strich), Potentialbarrieren (enges Punkt-Strich) und die resultierenden Fitkurven (durchgezogen) gezeigt.

Phononen ist sehr gering, sodass die theoretischen Linien oberhalb des dargestellten Bereiches liegen. Für die polaren optischen Phononen werden mittlere Energien von  $E_{\text{POP}} = 41$  bis 44 meV bestimmt. Dies entspricht der Beobachtung in anderen Studien [104, 161]. Das Modell sagt voraus, dass die Beweglichkeit mit zunehmender Temperatur weiter abnimmt, da durch eine höhere Besetzung der Phononen-Moden die Streuraten weiter zunehmen. Bei mittleren Temperaturen (um  $T \approx 150$  K) wird die Beweglichkeit durch Streuung an neutralen Störstellen (Bulk-HighDop), ionisierten Störstellen oder Potentialbarrieren (Bulk-LowDop) bestimmt. Die mittleren Streuzeiten für diese drei Streueignisse können

sich auch ähneln (Bulk-MidDop). Die Streuung an ionisierten und neutralen Störstellen wird durch die Donator- und Akzeptordichte festgelegt, welche durch die temperaturabhängigen Ladungsträgerdichten bekannt sind. Die maximale Beweglichkeit in diesem Temperaturbereich wird daher sowohl durch die Kristallqualität (die Art und Anzahl der Defekte), als auch durch die Reinheit des Materials festgelegt.

Der Abfall der Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen ( $T < 80$  K) wird bei allen Proben durch die Streuung an Potentialbarrieren verursacht. Die durch die Fit-Funktion ermittelte Barrierenhöhe liegt im Bereich von  $E_{TB} = 8$  bis 20 meV. Die Potentialbarrieren werden durch zweidimensionale Defekte gebildet. In den  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Volumenkristallen kann es sich dabei um ausgedehnte Gitterfehler, wie Versetzungen, handeln, welche beim Czochralski-Wachstum durch die Rotation des Kristalls und die radiale Kristallisation entstehen. Durch weitere Optimierung der Wachstumsparameter ließe sich die Defektdichte eventuell weiter verringern, was zu einer erhöhten Beweglichkeit für Temperaturen unter  $T < 200$  K führen würde.

### 6.3 Thermoelektrische Eigenschaften von $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Einkristallen

Hinsichtlich der thermoelektrischen Eigenschaften von transparenten, leitfähigen Oxiden gibt es in der Literatur eine Vielzahl an Publikationen die sich mit In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder ZnO [163–165] beschäftigen. Für das Materialsystem  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gilt es diese Eigenschaften zu untersuchen.

Die Messung der thermoelektrischen Eigenschaften erfolgt über die TEMP auf der Probenoberfläche. Dafür müssen die Metallleiterbahnthermometer kalibriert werden. Das bedeutet, dass deren Vier-Punkt-Widerstand als Funktion der Temperatur (im folgenden auch Badtemperatur genannt) gemessen wird. Dies ist exemplarisch für die  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Volumenprobe Bulk-MidDop in Abb. 6.5 (a) gezeigt. Anschließend werden bei verschiedenen Badtemperaturen und Heizleistungen Temperaturdifferenzen erzeugt. Mittels der kalibrierten Thermometer kann dann die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  und mittlere Proben­temperatur  $T_M$  ermittelt werden. Die Temperaturdifferenz als Funktion der mittleren Proben­temperatur ist beispielhaft für die Probe Bulk-MidDop in Abb. 6.5 (b) dargestellt. Bei jeder Temperaturdifferenz wird die Thermospannung  $U_{th}$  zeitaufgelöst gemessen und der Sättigungswert (bei thermodynamisch stabiler Temperaturdifferenz) ermittelt. Die zu Abb. 6.5 (b) zugehörige Thermospannung als Funktion der mittleren Proben­temperatur ist in Abb. 6.5 (c) gezeigt. Die Abbildungen (b) und (c) sind ein guter Indikator für die Qualität der Messungen, da durch die grafische Darstellung die Stetigkeit der Messungen leicht überprüft werden kann. Anschließend werden für die verschiedenen Badtemperaturen die gemessenen Thermospannungen in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz dargestellt und mittels eines linearen Fits der Seebeck-Koeffizient über den Anstieg bestimmt. Für  $T = 300, 150$  und  $50$  K ist dies normiert auf die maximale Temperaturdifferenz für die Probe Bulk-MidDop in Abb. 6.5 (d) abgebildet. Der Seebeck-Koeffizient  $S$  ist für die  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Volumenproben in Abb. 6.6 dargestellt. Bestimmt wird der Seebeck-Koeffizient relativ zu Aluminium. Da der absolute Seebeck-Koeffizient von Aluminium im Bereich weniger  $\mu\text{V/K}$  liegt, kann dieser Einfluss auf den Seebeck-Koeffizient von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vernachlässigt werden. Für  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Volumen-

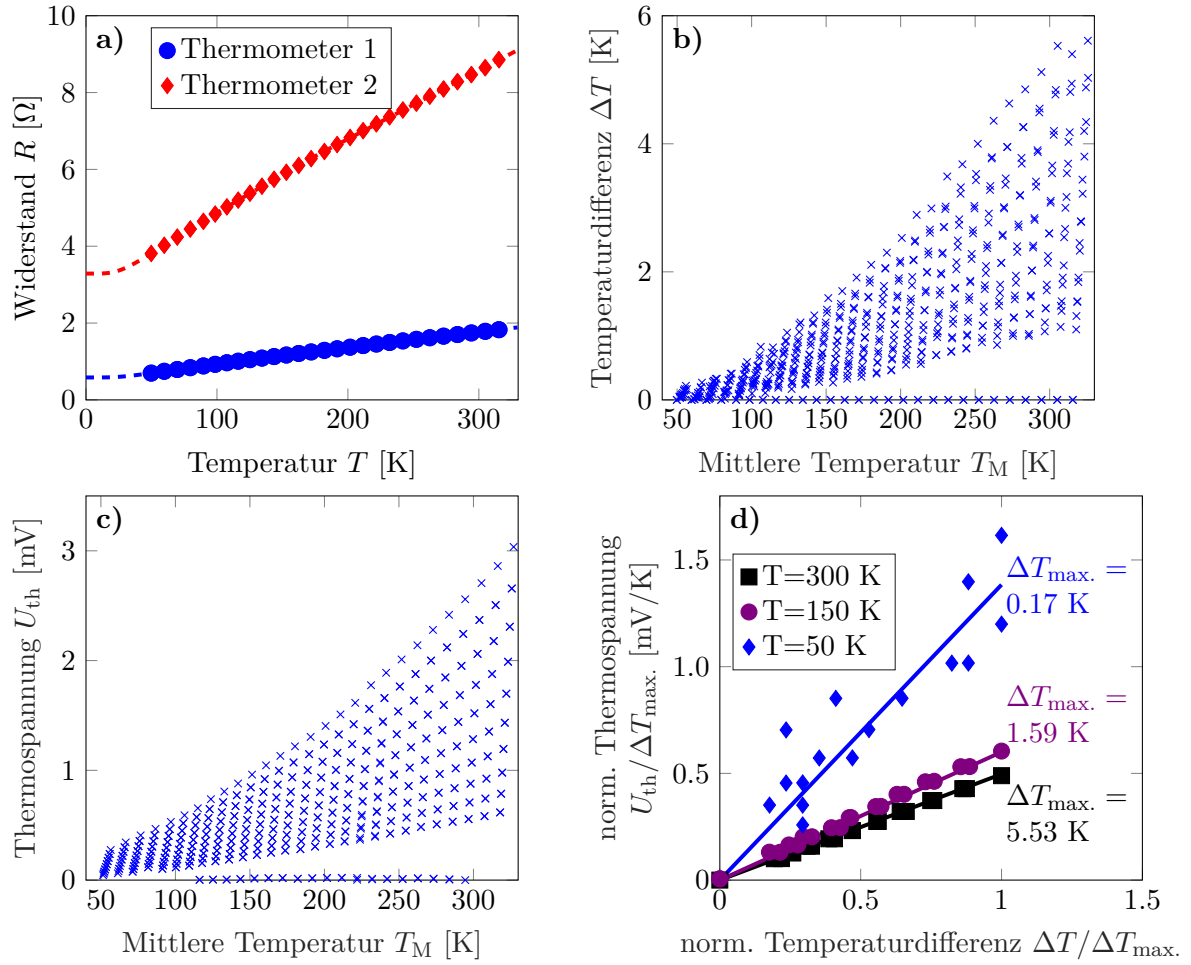


Abbildung 6.5: Exemplarische Kennlinien und Daten für die thermoelektrische Charakterisierung der  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Volumenprobe Bulk-MidDop ( $n_{T=300\text{ K}} = 2.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). In (a) sind die Widerstandskennlinien  $R$  als Funktion der Temperatur  $T$  für die Thermometerleiterbahnen dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen die zugehörigen Bloch-Grüneisen-Fits an. In (b) ist die ermittelte Temperaturdifferenz  $\Delta T = T_{\text{heiß}} - T_{\text{kalt}}$  als Funktion der mittleren Proben temperatur  $T_M = T + (T_{\text{heiß}} + T_{\text{kalt}})/2$  gezeigt. In (c) sind die zu (b) gehörigen, gemessenen Thermospannungen  $U_{th}$  als Funktion der mittleren Proben temperatur  $T_M$  aufgetragen. In (d) sind exemplarische Kennlinien der gemessenen Thermospannung, normiert auf die maximale Temperaturdifferenz  $U_{th}/\Delta T_{max.}$ , als Funktion der normierten Temperaturdifferenz  $\Delta T/\Delta T_{max.}$  für  $T = 50$ , 150 und 300 K zu sehen. Weiterhin ist die maximal erzeugte Temperaturdifferenz angegeben.

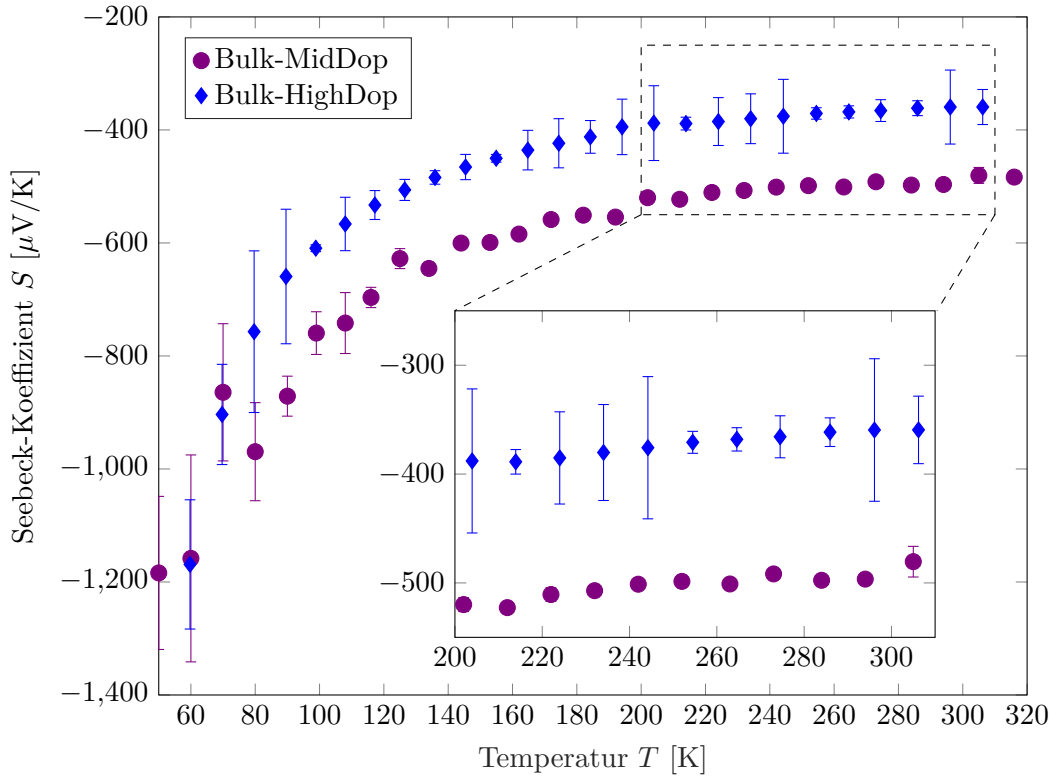


Abbildung 6.6: Seebeck-Koeffizient  $S$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  für die  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Volumenproben Bulk-MidDop und Bulk-HighDop. Details zur Ladungsträgerdichte sind in Tab. 6.1 zu finden. Die Seebeck-Koeffizienten unterscheiden sich um etwa  $100 \mu\text{V/K}$ , zeigen aber einen vergleichbaren Temperaturverlauf.

material ist der Seebeck-Koeffizient bei Raumtemperatur zwischen  $S_{T=300 \text{ K}} = -360$  und  $-500 \mu\text{V/K}$ . Bei abnehmender Temperatur nimmt der Betrag des Seebeck-Koeffizienten weiter zu und beträgt bei  $T = 70 \text{ K}$  etwa  $S_{T=70 \text{ K}} = 1 \text{ mV/K}$ . Der Raumtemperatur Seebeck-Koeffizient der Probe Bulk-HighDop ist mit  $S = -360 \mu\text{V/K}$  betragsmäßig kleiner als von der Probe Bulk-MidDop mit  $S = -480 \mu\text{V/K}$ , während sich die Ladungsträgerdichte um einen Faktor 2.5 unterscheidet. Der Temperaturverlauf des Seebeck-Koeffizienten ist bei beiden untersuchten Volumenproben ähnlich. Die Unsicherheit der ermittelten Werte nimmt mit abnehmender Temperatur zu, da die Wärmeleitfähigkeit größer wird und daher kleinere Temperaturdifferenzen erzeugt werden. Damit steigt die relative Unsicherheit bei der Bestimmung der Temperaturdifferenzen. Dies ist auch in Abb. 6.5 (d) an der Verteilung der Datenpunkte und maximal erzeugten Temperaturdifferenzen erkennbar.

## 6.4 Zusammenhang der elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften von $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Einkristallen

Der Seebeck-Koeffizient kann nach der Theorie [115] über die Gl. (2.42)  $S_{\text{nd}} = -\frac{k_{\text{B}}}{e} \left( r + \frac{5}{2} - \eta \right)$  beschrieben werden. Der Parameter  $\eta$  lässt sich über Gl. (2.11) und der gemessenen Ladungsträgerdichte berechnen. Der Term  $r + \frac{5}{2} = \frac{\langle E\tau \rangle}{\langle \tau \rangle}$  wird über Gl. (2.36) und den zuvor ermittelten analytischen Ausdrücken für die Streuzeit der Ladungsträger ermittelt.

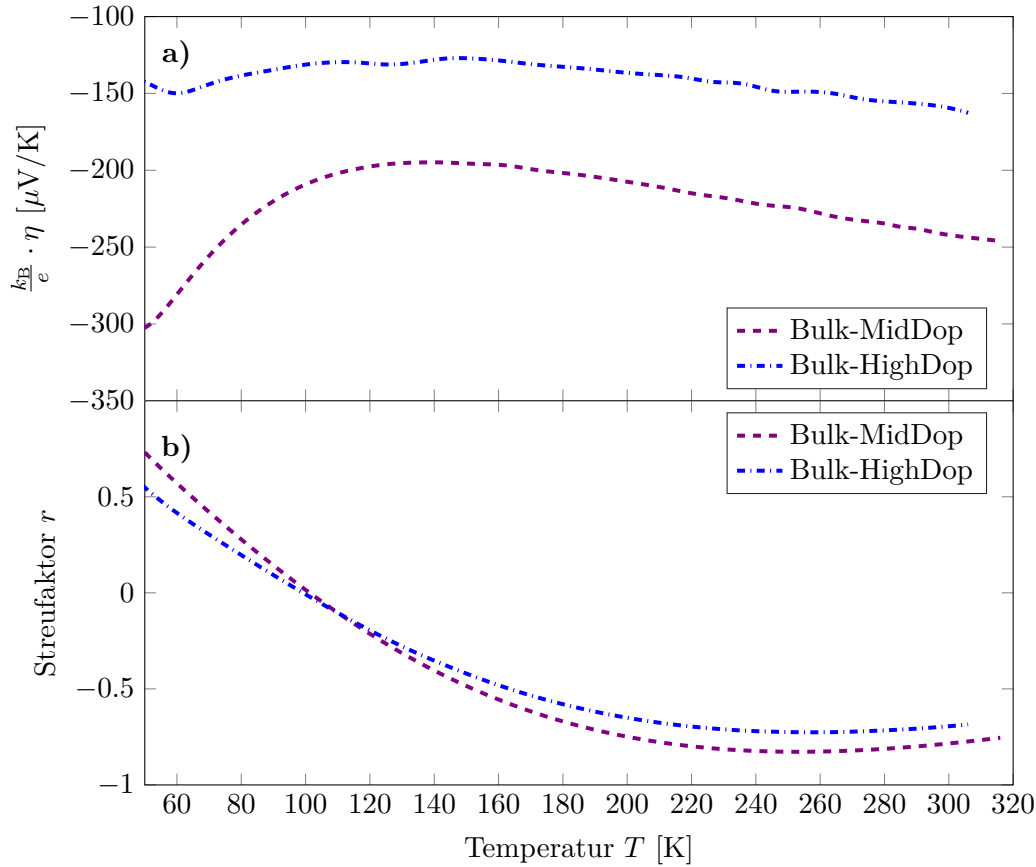


Abbildung 6.7: Nach Gl. (2.11) und (2.42) berechneter Beitrag des reduzierten chemischen Potentials  $\eta$  zum Seebeck-Koeffizienten (a), sowie nach Gl. (2.36) berechneter Streufaktor  $r$  (b) als Funktion der Temperatur  $T$  für die  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Volumenproben Bulk-MidDop und Bulk-HighDop. Details zur Ladungsträgerdichte sind in Tab. 6.1 zu finden.

Die Beiträge des reduzierten chemischen Potentials sind in Abb. 6.7 (a) als Funktion der Temperatur in der Einheit  $\mu\text{V/K}$  für die  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Volumenproben gezeigt. Die Messdaten der Ladungsträgerdichte werden interpoliert und das reduzierte chemische Potential für ei-



ne effektive Masse  $m^* = 0.313 m_e$  berechnet. Es ist zu erkennen, dass bei Raumtemperatur die Probe Bulk-HighDop mit der höheren Ladungsträgerdichte ein betragsmäßig kleineres reduziertes chemisches Potential aufweist, als die Probe Bulk-MidDop mit einer niedrigeren Ladungsträgerdichte. Diese Beobachtung entspricht der Erwartung, da  $\eta$  ein Maß für den Abstand von Fermi-Niveau zur Leitungsbandunterkante ist. Die freie Ladungsträgerdichte nimmt ab, wenn dieser Abstand zunimmt, da der Überlapp von Fermi-Verteilung und Zustandsdichte im Bereich des Leitungsbandes geringer wird. Der konkrete Unterschied bei Raumtemperatur beträgt hier etwa  $90 \mu\text{V/K}$  (Bulk-MidDop:  $-250 \mu\text{V/K}$ , Bulk-HighDop:  $-160 \mu\text{V/K}$ ).

Bei abnehmender Temperatur nimmt der Betrag des reduzierten chemischen Potentials leicht ab und bildet im Bereich von  $T \approx 130 \text{ K}$  ein Maximum. Das Temperaturverhalten in diesem Bereich ist für die betrachteten Proben gleich. Bei noch tieferen Temperaturen (bis  $T = 50 \text{ K}$ ) nimmt der Betrag von  $\eta$  für die beiden Proben wieder unterschiedlich stark zu. Während die Probe Bulk-HighDop mit der höheren Ladungsträgerdichte eine Zunahme von wenigen  $\mu\text{V/K}$  aufweist, nimmt der Betrag bei der Probe Bulk-MidDop mit der geringeren Ladungsträgerdichte um etwa  $100 \mu\text{V/K}$  zu. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Höhe der Ladungsträgerdichte im  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> einen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit des Beitrags des reduzierten chemischen Potentials  $\eta$  hat. Der in Abb. 6.6 beobachtete Unterschied des Seebeck-Koeffizienten lässt sich durch die unterschiedlichen Beiträge des reduzierten chemischen Potentials  $\eta$  erklären.

Die Beiträge des Streufaktors  $r$  sind in Abb. 6.7 (b) als Funktion der Temperatur für die  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Volumenproben gezeigt. Sie werden über die analytisch bestimmten Ausdrücke der Streuzeit berechnet (Vergleich Fits in Abb. 6.4), welche für die Ladungsträgerbeweglichkeit bestimmt werden. Im Rahmen der Genauigkeit weisen beide Proben bei allen Temperaturen den gleichen Streufaktor auf. Dieser beträgt bei Raumtemperatur  $r = -0.75$ , nimmt bis  $T = 240$  leicht ab und steigt zu tieferen Temperaturen stetig an, um dann bei  $T = 50 \text{ K}$  einen Wert von  $r \approx 0.6$  anzunehmen. Der Temperaturverlauf des Streufaktors entspricht den Erwartungen, da bei Raumtemperatur Elektron-Phonon Wechselwirkung vorliegt, welche je nach Energieabhängigkeit der Streuzeit einen Streufaktor von etwa  $r = -0.5$  aufweist. Da Elektron-Phonon Streuung eine inelastische Wechselwirkung ist, welche zum einen durch den Energieübertrag bei der Wechselwirkung, zum anderen durch die Art der Phononen genauer bestimmt wird, kann der ermittelte Streufaktor davon leicht abweichen.

Bei tieferen Temperaturen ändert sich die Energieabhängigkeit der Streuzeit. Hier wird die Streuung zunächst durch neutrale Störstellen (Bulk-HighDop) bzw. Potentialbarrieren (Bulk-MidDop) und bei tiefen Temperaturen durch die Streuung an Potentialbarrieren (Bulk-MidDop und Bulk-HighDop) bestimmt. Bemerkenswert ist, dass die Streufaktoren einen gleichen Temperaturverlauf haben. Die Streuung an neutralen Störstellen ( $r_{\text{NI}} = 0$ ) scheint durch die Gewichtung mit der Energie keinen starken Einfluss auf den Streufaktor zu haben, sodass dieser bei hohen Temperaturen durch die Streuung an Phononen und bei tiefen Temperaturen durch die Streuung an Potentialbarrieren bestimmt wird. Die Potentialbarrieren im Volumenmaterial entstehen durch Versetzungen, welche beim Wachstum des Kristalls auftreten.

Die in Abb. 6.7 dargestellten Beiträge des reduzierten chemischen Potentials  $\eta$  und Streufaktors  $r$  werden verwendet, um nach Gl. (2.42) den Seebeck-Koeffizient  $S_{\text{nd}}$  zu berechnen.

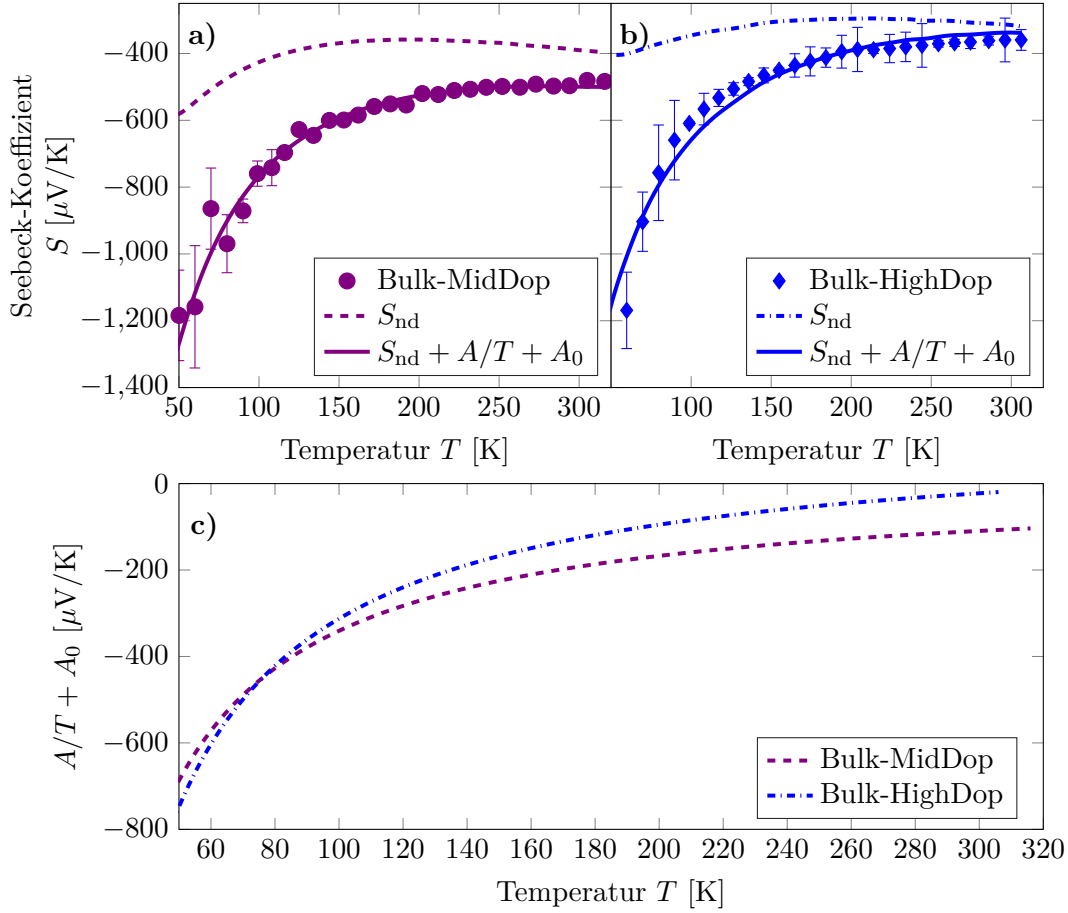


Abbildung 6.8: Seebeck-Koeffizient  $S$  (Punkte), nach Gl. (2.42) berechnete Fit-Kurve  $S_{\text{nd}}$  (gestrichelt/Punkt-Strich) und um den Term  $A/T + A_0$  erweiterte Fit-Funktion (durchgezogen) als Funktion der Temperatur  $T$  für die  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Volumenproben Bulk-MidDop (a) und Bulk-HighDop (b). In (c) sind die ermittelten Erweiterungen  $A/T + A_0$  für die untersuchten  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Volumenproben als Funktion der Temperatur  $T$  dargestellt. Details zur Ladungsträgerdichte sind in Tab. 6.1 zu finden.

Die Messdaten des Seebeck-Koeffizienten (Punkte) und die berechneten Werte (gestrichelte Linie) sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb. 6.8 (a) und (b) für die  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Volumenproben Bulk-MidDop und Bulk-HighDop dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit den berechneten Werten die Messdaten nicht erklärt werden können. Lediglich bei Raumtemperatur scheinen sich die theoretischen und experimentellen Daten anzunähern.

In der bisherigen Betrachtung wurde der Phonon-Drag-Effekt nicht berücksichtigt. Die Komplexität der bisher bestimmten Parameter  $\eta$  und  $r$  und der Mangel an Messergebnissen bei sehr tiefen Temperaturen ( $T < 50$  K), erlauben keine quantitative Analyse des Phonon-Drag-Effekts. Der Unterschied der theoretischen und experimentellen Ergebnisse kann aber durch eine qualitative Betrachtung erklärt werden.

Es ist bekannt [166], dass der Phonon-Drag-Effekt bei sehr tiefen Temperaturen eine  $T^3$ -Abhängigkeit und bei höheren Temperaturen eine  $1/T$ -Abhängigkeit aufweist. Da die Messdaten oberhalb von sehr tiefen Temperaturen vorliegen, wird der Unterschied zwischen experimentellen und theoretischen Werten durch eine einfache Funktion  $S_{PD} = A/T + A_0$  beschrieben. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.8 (c) dargestellt. Die durchgezogenen Linien in 6.8 (a) und (b) sind die Summe  $S_{nd} + A/T + A_0$ . Hier ist zu erkennen, dass die Erweiterung die gemessenen Werte über den gesamten Temperaturbereich sehr gut reproduziert. Betrachtet man die Erweiterung der beiden Proben in Abb. 6.8 (c) so erkennt man, dass sie sich stark ähneln. Bei tiefen Temperaturen ( $T = 50$  K) ist der Beitrag etwa  $-700 \mu\text{V/K}$  und nimmt zu höheren Temperaturen betragsmäßig ab. Bei Raumtemperatur ist der Beitrag noch etwa  $-100 \mu\text{V/K}$ . Diese Beobachtung passt gut zur Theorie, da bei Materialien mit hoher Debye-Temperatur auch der Phonon-Drag-Effekt bei höheren Temperaturen zu beobachten ist [167].

## 6.5 Strukturelle Eigenschaften von epitaktisch gewachsenen dünnen $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten

Die von Dr. Günter Wagner (Generation 1) und Dr. Andreas Popp (Generation 2 und 3) am Leibniz-Institut für Kristallzüchtung in Berlin epitaktisch gewachsenen dünnen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten werden nach dem Wachstum exemplarisch mittels einer AFM-Messung topographisch charakterisiert. Die Topographie, sowie das quadratische Mittel der Höhenverteilung, lassen Rückschlüsse auf den Wachstumsprozess zu. Der Wachstumsprozess bestimmt die kristalline Qualität der Schichten und diese wiederum die elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften der Schicht. In den Tabellen 6.2 bis 6.5 sind alle untersuchten dünnen Schichten dieser Arbeit dargestellt. Dabei wird zwischen Schichten der ersten (Tabellen 6.2 und 6.3), zweiten (Tabelle 6.4) und dritten Generation (Tabelle 6.5) unterschieden.

Als erste Generation (*GaO-I-d*) werden in dieser Arbeit alle Schichten bezeichnet, welche im Jahr 2016 und 2017 hergestellt wurden. Die verwendeten Substrate weisen alle einen Fehlschnittwinkel von  $4^\circ$  oder  $6^\circ$  auf. Der Fehlschnittwinkel wurde erzeugt, da auf Substraten ohne Fehlschnittwinkel stets zweidimensionales Inselwachstum auftrat, was zu polykristallinen Schichten mit niedriger Ladungsträgerbeweglichkeit führte. Zu diesem Zeitpunkt war noch nicht klar, dass die Kristallorientierung des Fehlschnittwinkels eine wichtige Rolle spielt. Daher liegen auch dünne Schichten mit Fehlschnittwinkeln vor, welche zweidimensionales Inselwachstum aufweisen, da der Fehlschnittwinkel in  $+c$ -Richtung orientiert ist. Die Wachstumsparameter der ersten Generation ähneln sich in weiten Teilen. Die Flussmengen der Gallium und Silizium Präkursoren wurden je zwischen 10 und 35 sccm (Standardkubikzentimeter pro Minute) bzw. 2 und 4 sccm variiert. Der Sauerstofffluss variierte zwischen 500 und 875 sccm. Die Wachstumstemperatur lag stets zwischen 750 und 850 °C. Mit diesen Parametern wurden Wachstumsgeschwindigkeiten von 1 bis 2.5 nm/min erzielt. Die Wachstumsparameter bei diesen Proben waren noch nicht optimiert, da die Präparation der Substrate den größten Einfluss auf die resultierenden Schichten hatte. Die Referenzen [128] und [112] beinhalten vergleichbare Schichten.

Die in dieser Arbeit als zweite Generation (*GaO-II-d*) bezeichneten dünnen Schichten, wur-

den auf Substraten mit 6° Fehlschnittwinkeln in  $-c$ -Richtung im Jahr 2018 gewachsen. Es lag eine Optimierung der Wachstumsparameter für diese Fehlschnittwinkel vor, sodass zuverlässig Stufenflusswachstum stattgefunden hat. Die Proben der zweiten Generation wurden vergleichsweise hoch dotiert. Die Gallium- und Siliziumpräkursorflussraten betrugen je 30 sccm bzw. 4 sccm, bei einer Sauerstoffflussrate von 500 sccm. Bei Wachstumstemperaturen von 825 °C konnten Wachstumsraten von etwa 1.4 nm/min erreicht werden. Der Fortschritt des Wachstums wurde in [129] dokumentiert.

Die als Schichten der dritten Generation (*GaO-III-d*) bezeichneten Proben, wurden ebenfalls im Jahr 2018 auf Substraten mit 4° Fehlschnittwinkel in die  $-c$ -Richtung gewachsen. Ziel war es, die Wachstumsparameter für Substrate mit kleineren Fehlschnittwinkeln zu optimieren, um eine einfachere und günstigere Substratpräparation zu ermöglichen, sowie gleichzeitig die Wachstumsrate zu erhöhen. Durch die Erhöhung des Galliumpräkursorflusses, bei gleichzeitiger Verringerung des Sauerstoffflusses, sowie dem Einbringen von Argongas, was den Druck in der Wachstumskammer erhöht, konnte die effektive Diffusionslänge auf die erhöhte Terrassenbreite angepasst werden. Es wurde Stufenflusswachstum beobachtet und Wachstumsraten von über 4 nm/min erzielt.

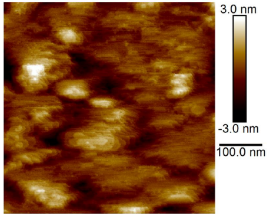
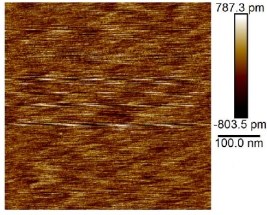
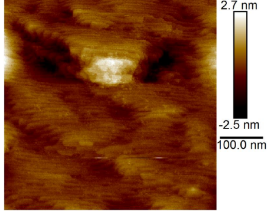
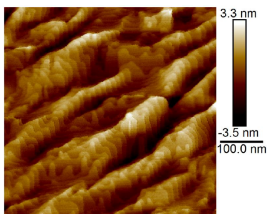
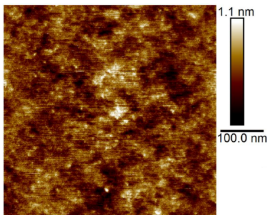
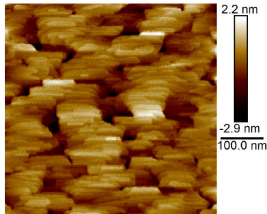
Bezeichnung	AFM-Messung	Wachstumsparameter	Abbildung
GaO-I-225nm (GaO 5) (GaO16-129-6°)		$d = 225$ nm Offcut = 6° RMS = 798 pm Stufenflusswachstum	6.9
GaO-I-205nm (GaO 20) (GaO17-021-6°)		$d = 205$ nm Offcut = 6° RMS = 217 pm Stufenflusswachstum	6.10
GaO-I-155nm (GaO 12) (GaO16-138-4°)		$d = 155$ nm Offcut = 4° RMS = 570 pm Stufenfluss-/ Inselwachstum	6.10
GaO-I-60nm (GaO 10) (GaO16-136-4°)		$d = 60$ nm Offcut = 4° RMS = 989 pm Inselwachstum	6.11
GaO-I-40nm (GaO 25) (GaO17-091-6°)		$d = 40$ nm Offcut = 6° RMS = 151 pm Inselwachstum	6.11
GaO-I-28nm (GaO 9) (GaO16-135-4°)		$d = 28$ nm Offcut = 4° RMS = 660 pm Inselwachstum	6.11

Tabelle 6.2: Übersicht über Strukturuntersuchungen, Wachstumsparameter und Abbildungen der in [148] veröffentlichten dünnen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten. Die Schichten gehören zur ersten Generation der gewachsenen Schichten.

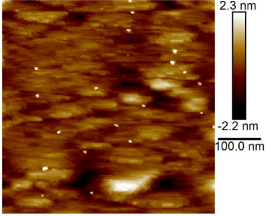
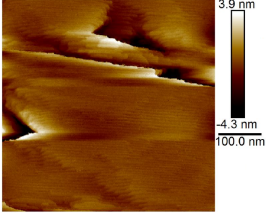
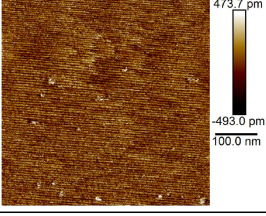
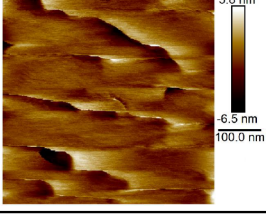
Bezeichnung	AFM-Messung	Wachstumsparameter	Abbildung
GaO-I-212nm (GaO17-120G)		$d = 212 \text{ nm}$ Offcut = $6^\circ$ RMS = 545 pm Inselwachstum	<a href="#">6.10</a> , <a href="#">6.14</a> , <a href="#">6.18</a> , <a href="#">6.19</a> , <a href="#">6.20</a> , <a href="#">6.24</a>
GaO-I-185nm (GaO16-108G)		$d = 185 \text{ nm}$ Offcut = $6^\circ$ RMS = 816 pm Stufenflusswachstum	<a href="#">6.9</a> , <a href="#">6.10</a> , <a href="#">6.11</a> , <a href="#">6.14</a> , <a href="#">6.15</a> , <a href="#">6.18</a> , <a href="#">6.19</a> , <a href="#">6.20</a> , <a href="#">6.21</a> , <a href="#">6.24</a>
GaO-I-180nm (GaO16-107G)		$d = 180 \text{ nm}$ Offcut = $6^\circ$ RMS = 140 pm Stufenflusswachstum	<a href="#">6.9</a> , <a href="#">6.14</a> , <a href="#">6.15</a> , <a href="#">6.18</a> , <a href="#">6.19</a> , <a href="#">6.20</a> , <a href="#">6.24</a>
GaO-I-100nm (GaO 14) (GaO17-018- $6^\circ$ )		$d = 100 \text{ nm}$ Offcut = $6^\circ$ RMS = 1.48 nm Inselwachstum	<a href="#">6.11</a>

Tabelle 6.3: Übersicht über Strukturuntersuchungen, Wachstumsparameter und Abbildungen dünner  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten der ersten Generation. Elektrische und thermoelektrische Transportuntersuchungen zu den Proben GaO-I-185nm und GaO-I-212nm sind in [168](#) zu finden.



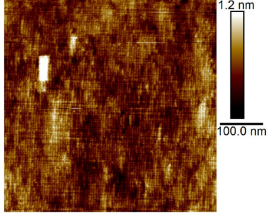
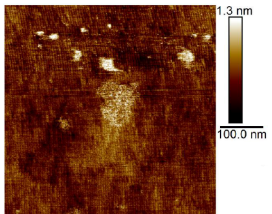
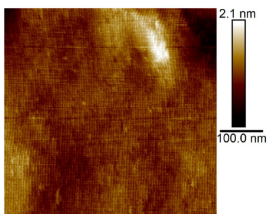
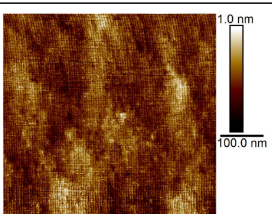
Bezeichnung	AFM-Messung	Wachstumsparameter	Abbildung
GaO-II-195nm (GaO18-052G)		$d = 195$ nm Offcut = $6^\circ$ RMS = 162 pm Stufenflusswachstum	<a href="#">6.12</a> , <a href="#">6.15</a> , <a href="#">6.16</a> , <a href="#">6.18</a> , <a href="#">6.19</a> , <a href="#">6.21</a> , <a href="#">6.22</a> , <a href="#">6.24</a>
GaO-II-150nm (GaO18-061G)		$d = 150$ nm Offcut = $6^\circ$ RMS = 163 pm Stufenflusswachstum	<a href="#">6.12</a> , <a href="#">6.15</a> , <a href="#">6.16</a> , <a href="#">6.18</a> , <a href="#">6.19</a> , <a href="#">6.21</a> , <a href="#">6.22</a> , <a href="#">6.24</a>
GaO-II-100nm (GaO18-063G)		$d = 100$ nm Offcut = $6^\circ$ RMS = 236 pm Stufenflusswachstum	<a href="#">6.12</a> , <a href="#">6.16</a> , <a href="#">6.18</a> , <a href="#">6.19</a> , <a href="#">6.22</a> , <a href="#">6.24</a>
GaO-II-53nm (GaO18-065G)		$d = 53$ nm Offcut = $6^\circ$ RMS = 144 pm Stufenflusswachstum	<a href="#">6.12</a> , <a href="#">6.16</a> , <a href="#">6.18</a> , <a href="#">6.19</a> , <a href="#">6.22</a> , <a href="#">6.24</a>

Tabelle 6.4: Übersicht über Strukturuntersuchungen, Wachstumsparameter und Abbildungen dünner  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten der zweiten Generation. Durch Fehlschnittwinkel von  $6^\circ$  in die -c Richtung fand bei allen Schichten Stufenflusswachstum statt.

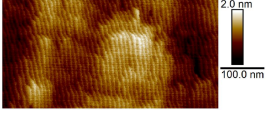
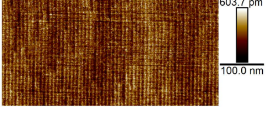
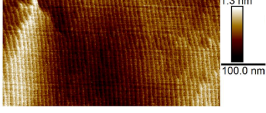
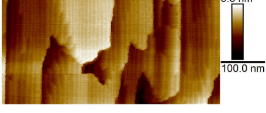
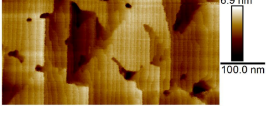
Bezeichnung	AFM-Messung	Wachstumsparameter	Abbildung
GaO-III-152nm (GaO18-220G)		$d = 152$ nm Offcut = 4° RMS = 303 pm Stufenflusswachstum	<a href="#">6.13</a> , <a href="#">6.15</a> , <a href="#">6.17</a> , <a href="#">6.18</a> , <a href="#">6.19</a> , <a href="#">6.21</a> , <a href="#">6.23</a> , <a href="#">6.24</a>
GaO-III-97nm (GaO18-221G)		$d = 97$ nm Offcut = 4° RMS = 87 pm Stufenflusswachstum	<a href="#">6.13</a> , <a href="#">6.17</a> , <a href="#">6.18</a> , <a href="#">6.19</a> , <a href="#">6.23</a> , <a href="#">6.24</a>
GaO-III-73nm (GaO18-222G)		$d = 73$ nm Offcut = 4° RMS = 261 pm Stufenflusswachstum	<a href="#">6.13</a> , <a href="#">6.17</a> , <a href="#">6.18</a> , <a href="#">6.19</a> , <a href="#">6.23</a> , <a href="#">6.24</a>
GaO-III-50nm (GaO18-223G)		$d = 50$ nm Offcut = 4° RMS = 847 pm raues Stufenfluss- wachstum	<a href="#">6.13</a> , <a href="#">6.17</a> , <a href="#">6.18</a> , <a href="#">6.19</a> , <a href="#">6.23</a> , <a href="#">6.24</a>
GaO-III-25nm (GaO18-224G)		$d = 25$ nm Offcut = 4° RMS = 1.03 nm raues Stufenfluss- wachstum	<a href="#">6.13</a> , <a href="#">6.17</a>

Tabelle 6.5: Übersicht über Strukturuntersuchungen, Wachstumsparameter und Abbildungen dünner  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten der dritten Generation. Der Fehlschnittwinkel wurde auf 4° geändert, was eine höhere Stufenbreite zur Folge hat.



## 6.6 Elektrische Eigenschaften von epitaktisch gewachsenen dünnen $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten

In diesem Kapitel werden die elektrischen Eigenschaften (elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ , Hall-Ladungsträgerdichte  $n$  und Beweglichkeit  $\mu$ ) von epitaktisch gewachsenen dünnen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten untersucht. Dabei wird zwischen den Wachstumsbedingungen (Stufenfluss- und zweidimensionales Inselwachstum), den Schichtdicken und der Höhe der Dotierung unterschieden.

### Einfluss des Wachstums auf die elektrischen Eigenschaften

#### Dicke Schichten mit Stufenflusswachstum

Zunächst werden dicke Schichten ( $d \geq 180$  nm) mit Stufenflusswachstum betrachtet. Durch die hohe Schichtdicke kann der Einfluss der Grenzflächen zum Substrat und der Umgebung vernachlässigt werden. Die Schichten weisen durch das Stufenflusswachstum eine hohe kristalline Qualität auf und können somit als Referenz dienen. Dazu werden die elektrischen Eigenschaften mit denen von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Volumenkristallen verglichen.

In Abb. 6.9 sind die Messergebnisse der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  (a), Hall-Ladungsträgerdichte  $n$  (b) und Beweglichkeit  $\mu$  (c) als Funktion der Temperatur für dicke Schichten mit Stufenflusswachstum dargestellt. Als weiterer Vergleich, ist in (a) auch die elektrische Leitfähigkeit der  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Volumenproben Bulk-LowDop und Bulk-HighDop dargestellt. Betrachtet man die elektrische Leitfähigkeit in (a), so ist zu erkennen, dass die  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten Werte in der Größenordnung der Volumenproben und den gleichen Temperaturverlauf aufweisen. Beginnend bei tiefen Temperaturen, nimmt die Leitfähigkeit zunächst über zwei Größenordnungen zu, um im Bereich von  $T = 150$  bis  $200$  K ein Maximum auszubilden. Hin zu Raumtemperatur nimmt die Leitfähigkeit leicht ab. Der Temperaturverlauf entspricht damit den Erwartungen an einen Halbleiter. Eine genauere Analyse erfolgt durch Betrachtung der Hall-Ladungsträgerdichte (b) und Beweglichkeit (c).

Die Hall-Ladungsträgerdichte ist in Abb. 6.9 (b) dargestellt. Die Raumtemperaturwerte liegen zwischen  $n_{T=300\text{ K}} = 2.5 \cdot 10^{17}$  und  $5.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und sind damit tendenziell größer, als im Vergleich zum Volumenmaterial. Die Erhöhung der Ladungsträgerdichte wird durch gezielte Dotierung mittels Silizium beim Wachstum erreicht. Beginnend bei tiefen Temperaturen nimmt die Ladungsträgerdichte durch thermische Aktivierung der Donatoren bis  $T \approx 150$  K um eine Größenordnung zu. Die Zunahme bei höheren Temperaturen fällt aufgrund der Störstellenerschöpfung im Vergleich zu tiefen Temperaturen geringer aus. Die Messdaten werden mittels Gl. (2.14) mit zwei Donatorniveaus analysiert. Der Temperaturverlauf des ersten Donatorniveaus ist als gestrichelte Linie zusätzlich in Abb. 6.9 (b) gezeigt. Der Fit des zweiten Donatorniveaus ist als Punkt-Strich-Linie dargestellt und der gesamte Verlauf als durchgezogene Linie. Der Einfluss des zweiten Donatorniveaus ist vergleichsweise gering, weshalb die gestrichelte Linie sehr nah an den Messdaten liegt.

Die ermittelte Funktion erklärt die gemessenen Werte oberhalb von  $T \geq 50$  K gut. Für die niedriger dotierte Probe GaO-I-225nm wird eine Aktivierungsenergie des ersten Donatorniveaus von  $E_{D1} = 28$  meV bestimmt. Die höher dotierten Proben GaO-I-180nm und GaO-I-185nm weisen jeweils eine Aktivierungsenergie von  $E_{D1} = 21$  meV und  $E_{D1} = 18$  meV auf.

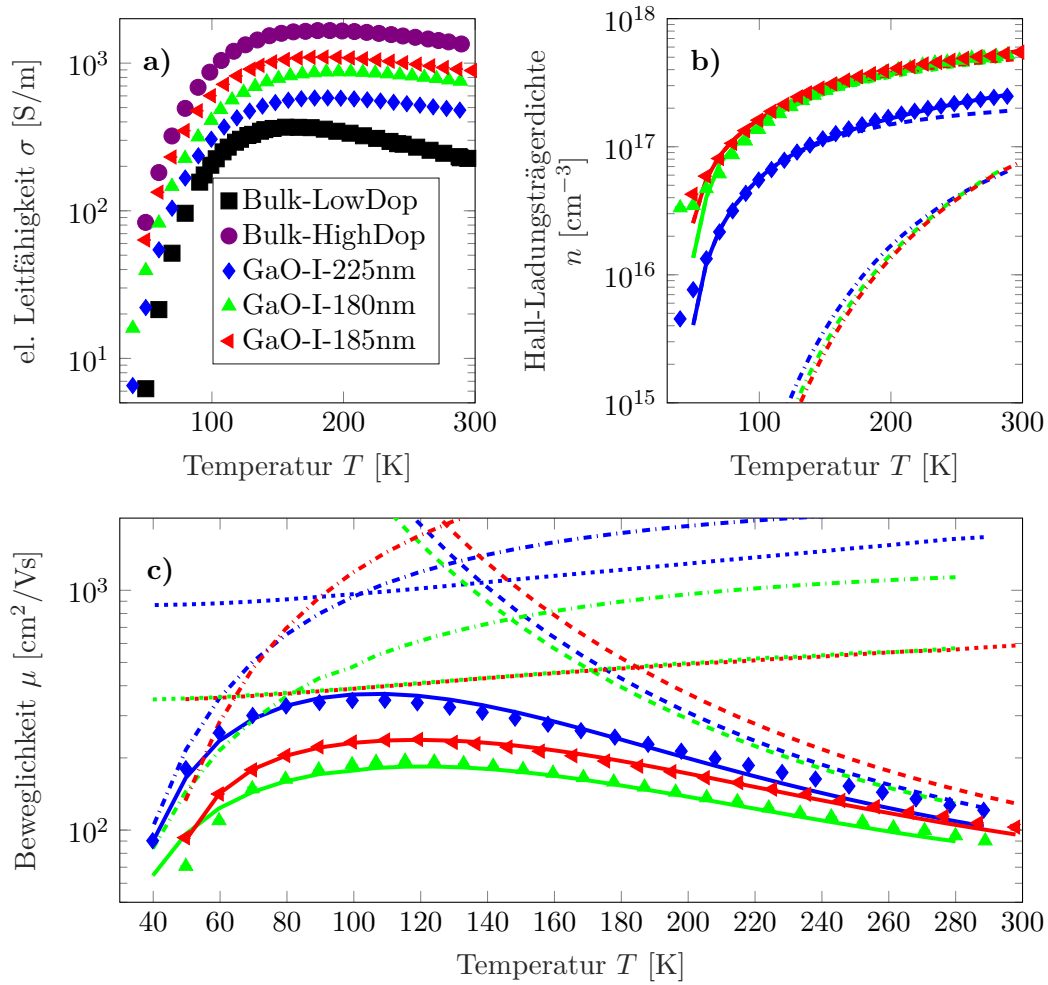


Abbildung 6.9: **Dicke Schichten mit Stufenflusswachstum.** Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  (a), Hall-Ladungsträgerdichte  $n$  (b) und Beweglichkeit  $\mu$  (c) als Funktion der Temperatur  $T$  der Proben GaO-I-225nm, GaO-I-180nm und GaO-I-185nm. Bei den Proben handelt es sich um dicke  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten ( $d \geq 180$  nm), bei denen Stufenflusswachstum vorliegt. In (a) ist die elektrische Leitfähigkeit der  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Volumenproben Bulk-LowDop und Bulk-HighDop zum Vergleich mit aufgetragen. In (b) repräsentiert die durchgezogene Linie den Fit mit Gl. (2.14) mit zwei Donatorniveaus. Das erste Donatorniveau wird durch die gestrichelte Linie, das zweite Donatorniveau durch die Punkt-Strich-Linie angezeigt. In (c) sind zusätzlich die berechneten Fitfunktionen für Streuung an polaren optischen Phononen (gestrichelt), neutralen Störstellen (gepunktet), Potentialbarrieren (Punkt-Strich) und die resultierenden Fitkurven (durchgezogen) gezeigt.

Die Ergebnisse für das erste Niveau sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Volumenkristalle. Wie an der grafischen Darstellung für das zweite Donatorniveau bereits zu erkennen ist, werden für alle drei Proben ähnliche Parameter bestimmt. Die Aktivierungsenergie des zweiten Donatorniveaus liegt im Bereich von  $E_{D2} = 80 \pm 2$  meV. Für alle Proben werden Akzeptorkonzentrationen  $N_A \leq 1.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ermittelt, was zu Kompensationsraten von  $K < 1$  % führt. Eine Übersicht über alle Fitparameter ist im Anhang in Tab. 11.1 zu finden.

Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist in Abb. 6.9 (c) gezeigt. Bei Raumtemperatur betragen die Werte  $\mu = 90$  (GaO-I-180nm), 103 (GaO-I-185nm) und 121  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  (GaO-I-225nm). Diese Werte liegen alle unterhalb des höchsten Wertes der Volumenkristalle mit  $\mu_{T=300 \text{ K, max.}} = 158 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Beginnend bei tiefen Temperaturen ( $T \approx 50 \text{ K}$ ) nimmt die Beweglichkeit mit steigender Temperatur zu, bildet um  $T = 100 \text{ K}$  ein Maximum und nimmt in Richtung Raumtemperatur wieder ab. Zusätzlich zu den Messwerten sind die ermittelten Fitfunktionen für Streuung an polaren optischen Phononen (gestrichelt), neutralen Störstellen (gepunktet), Potentialbarrieren (Punkt-Strich) und die resultierenden Fitkurven (durchgezogen) gezeigt.

Die ermittelten Fitfunktionen reproduzieren die Messergebnisse über den gesamten Temperaturbereich gut. Es ist ersichtlich, dass bei Temperaturen  $T > 160 \text{ K}$  die Beweglichkeit durch Streuung an polaren optischen Phononen beschränkt wird. Es wird eine mittlere Phononenenergie von  $E_{\text{POP}} = 36 \pm 2$  meV ermittelt. Bei tiefen Temperaturen ( $T < 100 \text{ K}$ ) wird die Beweglichkeit durch Streuung an Potentialbarrieren mit einer mittleren Barrierenhöhe  $E_{\text{TB}} = 14$  bis 21 meV bestimmt. Der Einfluss der Potentialbarrieren ist in allen Proben vergleichbar, es ist kein Unterschied, beispielsweise aufgrund der Dotierung, zwischen den verschiedenen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten zu beobachten. Um Temperaturen von  $T \approx 120 \text{ K}$  dominiert die Streuung an neutralen Störstellen, wobei diese bei der vergleichsweise geringerer dotierten Probe GaO-I-225nm eine höhere Beweglichkeit zulässt und somit der beobachtete Maximalwert größer ausfällt. Sämtliche Fitparameter sind im Anhang in Tab. 11.2 aufgeführt.

### Dicke Schichten mit langsamen Stufenflusswachstum und zweidimensionalem Inselwachstum

Um den Einfluss des Wachstums auf die elektrischen Eigenschaften weiter zu untersuchen, werden nun dicke Schichten ( $d \geq 155 \text{ nm}$ ) mit unterschiedlichem Wachstum betrachtet. Der Vergleich dicker Schichten unterschiedlichen Wachstums erlaubt, den Einfluss des Wachstums und damit verbundener Kristallinität auf die elektrischen Eigenschaften zu untersuchen, ohne den Einfluss der Grenzflächen, gegeben durch die Schichtdicke, maßgeblich zu ändern.

In Abb. 6.10 sind die Messergebnisse der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  (a), Hall-Ladungsträgerdichte  $n$  (b) und Beweglichkeit  $\mu$  (c) als Funktion der Temperatur dargestellt. Gezeigt sind die Daten für dicke  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten, mit einer Schichtdicke  $d \geq 155 \text{ nm}$ , bei denen Stufenflusswachstum (SF, GaO-I-185nm), langsames Stufenflusswachstum (SF, GaO-I-205nm), Stufenfluss und zweidimensionales Inselwachstum (SF/2D, GaO-I-155nm) und vornehmlich zweidimensionales Inselwachstum (2D, GaO-I-212nm) vorliegt.

Bei der Betrachtung der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  in Abb. 6.10 (a) ist zu erkennen, dass

für alle Proben der für Halbleiter bekannte Temperaturverlauf vorliegt. Über die elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur kann keine Aussage über die Wachstumsbedingungen getroffen werden. Für die Proben GaO-I-205nm (langsames SF) und GaO-I-155nm (SF/2D) liegt die elektrische Leitfähigkeit bei allen Temperaturen über der der Referenzprobe GaO-I-185nm (SF). Bei der Probe mit zweidimensionalem Inselwachstum (GaO-I-212nm) ist hingegen ein deutlicher Einfluss durch das Inselwachstum zu erkennen. Die elektrische Leitfähigkeit ist stets etwa eine Größenordnung geringer, als bei der Referenzschicht. Betrachtet man den Temperaturverlauf bei  $T \leq 100$  K, so sind Unterschiede im Anstieg zu erkennen. Eine genaueres Verständnis ermöglicht die Betrachtung der Hall-Ladungsträgerdichte (b) und Beweglichkeit (c).

Die Hall-Ladungsträgerdichte als Funktion der Temperatur ist in Abb. 6.10 (b) gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Proben GaO-I-205nm, GaO-I-155nm und GaO-I-212nm im Vergleich zur Referenzprobe GaO-I-185nm bei allen Temperaturen höhere Ladungsträgerdichten aufweisen. Der Effekt der Störstellenaktivierung und Erschöpfung ist zu beobachten. Weiterhin zeigen diese Proben eine ähnliche, aber schwächere Temperaturabhängigkeit, mit dem Unterschied, dass die Ladungsträgerdichte unterhalb von  $T \leq 60$  K ansteigt. Dieses Verhalten wird an anderer Stelle in dieser Arbeit diskutiert (siehe Kap. 8.2). Zusätzlich werden Fits nach Gl. (2.14) mit zwei Donatorniveaus durchgeführt. Das erste Donatorniveau ist als gestrichelte, das zweite als Punkt-Strich-Linie gezeigt.

Die gesamte Fitfunktion wird als durchgezogene Linie dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die ermittelten Fitfunktionen die experimentellen Werte für  $T \geq 90$  K gut reproduziert. Für das erste Donatorniveau werden geringere Aktivierungsenergien bestimmt. Diese liegen zwischen  $E_{D1} = 8$  und  $-1$  meV (GaO-I-185nm:  $E_{D1} = 18$  meV), was die höheren Ladungsträgerdichten im Vergleich zur Referenzprobe verursacht. Bei der Donatordichte wird keine bedeutende Änderung zwischen den betrachteten Proben festgestellt (siehe Anhang Tab. 11.1).

Die Aktivierungsenergie des zweiten Donatorniveaus wird zu Werten zwischen  $E_{D2} = 31$  und  $104$  meV bestimmt, wobei keine Niveaus im Bereich der Referenz bei  $E_{D2,Ref} = 80 \pm 2$  meV ermittelt werden. Es wäre möglich, dass sich durch die geänderten Wachstumsbedingungen das Silizium an anderen Gitterplätzen anlagert und somit eine verminderte Aktivierungsenergie aufweist. Dabei werden die gewünschten Gitterplätze (wie in der Referenzprobe GaO-I-185nm) aber weiterhin teilweise zu einer geringeren Dichte besetzt, wodurch die zweiten Donatorniveaus im Bereich von  $E_{D2} = 31$  und  $42$  meV zu verstehen sind. Das Niveau unterhalb von  $100$  meV wurde schon in anderen Arbeiten beobachtet und ist Gegenstand aktueller Forschung [169]. Die Akzeptordichte ist bis zu  $N_A \leq 8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  und tendenziell höher als in der Referenzprobe GaO-I-185nm, was für eine wachstumsbedingte, leicht erhöhte Anzahl an Gallium-Vakanzen oder Störstellen spricht.

Die Beweglichkeit ist in Abb. 6.10 (c) als Funktion der Temperatur dargestellt. Beginnend bei tiefen Temperaturen steigt die Beweglichkeit bei allen Proben zunächst an, bildet zwischen  $T = 100$  und  $140$  K ein Maximum und nimmt hin zu Raumtemperatur wieder leicht ab. Zusätzlich sind die berechneten Fitfunktionen für Streuung an polaren optischen Phononen (gestrichelt/grau schattiert), neutralen Störstellen (gepunktet/ rot schattiert), Potentialbarrieren (Punkt-Strich) und die resultierenden Fitkurven (durchgezogen) gezeigt. Die ermittelten Fitfunktionen reproduzieren die Messergebnisse der Proben GaO-I-205nm

und GaO-I-155nm so gut wie bei der Referenzprobe GaO-I-185nm. Bei der Probe GaO-I-212nm mit zweidimensionalem Inselwachstum erklärt die ermittelte Fitfunktion die experimentellen Werte für  $T \leq 200$  K am besten. Die Proben GaO-I-205nm (langsames SF) und GaO-I-155nm (SF/2D) erreichen bei Raumtemperatur vergleichbare Werte, wie die Referenzprobe GaO-I-185nm. Die Beweglichkeit wird durch Streuung an polaren optischen Phononen beschränkt. Es werden mittlere Phononenenergien von  $E_{POP} = 37$  bis 44 meV bestimmt. Ähnlich wie bei der Referenzprobe, wird bei tieferen Temperaturen ( $T \approx 120$  K) die Beweglichkeit zunächst durch Streuung an neutralen Störstellen und bei  $T \leq 80$  K durch Streuung an Potentialbarrieren beschränkt. Der Einfluss der Potentialbarrieren ist hierbei deutlich stärker, sodass die Beweglichkeit der Proben GaO-I-205nm und GaO-I-155nm ein kleineres Maximum bildet und bei tiefen Temperaturen schneller abnimmt. Diese Beobachtung ist auf die veränderten Wachstumsbedingungen und damit schlechtere Kristallqualität zurückzuführen.

Die Probe GaO-I-212nm mit zweidimensionalem Inselwachstum zeigt über den gesamten Temperaturbereich eine im Vergleich deutlich geringere Beweglichkeit. Sie wird vor allem durch Streuung an polaren optischen Phononen ( $T \geq 220$  K) und an Potentialbarrieren ( $T < 220$  K) bestimmt. Durch das zweidimensionale Inselwachstum liegen in der Probe im Vergleich deutlich mehr Gitterfehler, wie Versetzungen und Zwillingsgrenzen vor, was die Dichte und Höhe der Potentialbarrieren vergrößert. Die Abweichung der Fitfunktion bei  $T \geq 220$  K lässt sich dadurch erklären, dass durch das zweidimensionale Inselwachstum eine Vielzahl an verschiedenen Potentialbarrieren im Kristall vorliegen. Diese beeinflussen die Beweglichkeit über den gesamten Temperaturbereich und werden mit dem einfachen Modell einer mittleren Potentialbarriere unzureichend beschrieben. Alle Fitparameter sind im Anhang in Tab. [11.2](#) zu finden.

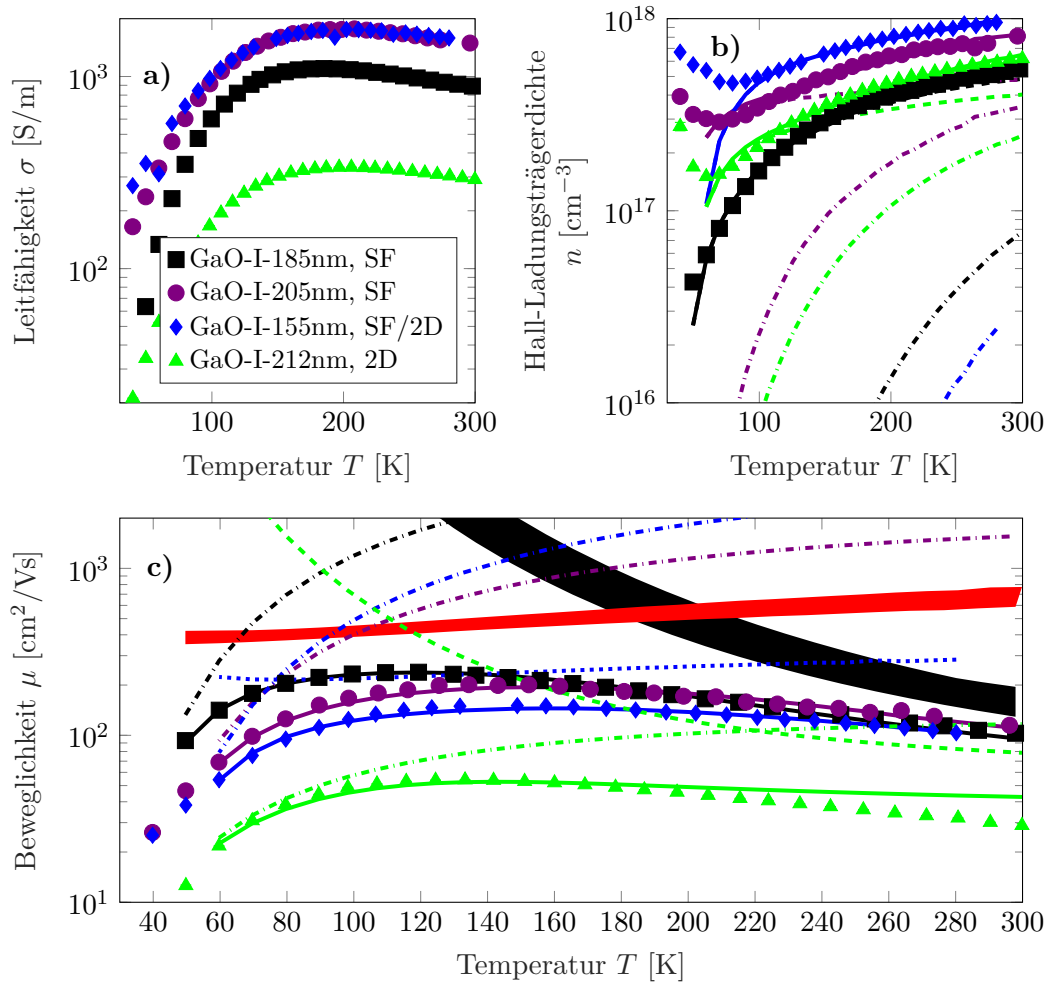


Abbildung 6.10: **Dicke Schichten mit unterschiedlichem Wachstum.** Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  (a), Hall-Ladungsträgerdichte  $n$  (b) und Beweglichkeit  $\mu$  (c) als Funktion der Temperatur  $T$  der Proben GaO-I-185nm (SF), GaO-I-205nm (langsames SF), GaO-I-155nm (SF/2D) und GaO-I-212nm (2D). Bei den Proben handelt es sich um dicke  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten ( $d \geq 155$  nm), bei denen unterschiedliches Wachstum vorliegt. In (b) stellt die durchgezogene Linie den Fit mit Gl. (2.14) mit zwei Donatorniveaus dar. Das erste Donatorniveau wird durch die gestrichelte Linie, das zweite Donatorniveau durch die Punkt-Strich-Linie angezeigt. In (c) sind zusätzlich die berechneten Fitfunktionen für Streuung an polaren optischen Phononen (gestrichelt/grau schattiert), neutralen Störstellen (gepunktet/ rot schattiert), Potentialbarrieren (Punkt-Strich) und die resultierenden Fitkurven (durchgezogen) gezeigt.

### Dünne Schichten mit zweidimensionalem Inselwachstum

Um eventuelle schichtdickenabhängige Unterschiede des Wachstums mit vielen Defekten und die Auswirkung auf die elektrischen Eigenschaften zu untersuchen, werden nun dünne Schichten mit  $d \leq 100$  nm und zweidimensionalem Inselwachstum betrachtet. Die Ergebnisse werden mit der Referenzprobe verglichen um den Einfluss der Schichtdicke und des Wachstums quantitativ vergleichen zu können.

Die elektrischen Eigenschaften dünner  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten ( $d \leq 100$  nm) mit zweidimensionalem Inselwachstum sind in Abb. 6.11 gezeigt. In (a) ist die elektrische Leitfähigkeit, (b) die Hall-Ladungsträgerdichte und (c) die Beweglichkeit als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Schichten weisen Schichtdicken von  $d = 28$  bis 100 nm auf. Zum Vergleich ist wieder die Referenzprobe GaO-I-185nm (SF,  $d = 185$  nm) gezeigt.

In der Darstellung der elektrischen Leitfähigkeit in Abb. 6.11 (a) ist eine Änderung des Temperaturverlaufs zu beobachten. Im Vergleich mit der Referenzschicht, ist die elektrische Leitfähigkeit um mehr als eine Größenordnung verringert. Beginnend bei Raumtemperatur nimmt die elektrische Leitfähigkeit bei allen Proben mit abnehmender Temperatur ab und es sind keine lokalen Maxima vorhanden. Die Temperaturabhängigkeit entspricht den Erwartungen an einen Halbleiter. Die dickste Schicht GaO-I-100nm mit  $d = 100$  nm ähnelt trotz des zweidimensionalen Inselwachstums der Referenzprobe am ehesten.

Betrachtet man die Hall-Ladungsträgerdichte als Funktion der Temperatur in Abb. 6.11 (b), so erkennt man, dass die Ladungsträgerdichte bei den verschiedenen Schichten unterschiedlich hoch ist und eine veränderte Temperaturabhängigkeit gegenüber der Referenzprobe aufweist. Die relative Änderung zwischen tiefen Temperaturen und Raumtemperatur ist im Vergleich zur Referenz gering. Das bedeutet, dass die Majorität der Donatoren schon bei tiefen Temperaturen ionisiert sind.

Eine Analyse der Messdaten mit dem gewählten Modell nach Gl. (2.14) für zwei Donatoren ist nicht sehr präzise. Dies ist auch an den Fits in (b) erkennbar. Es ist nur der gesamte Fit als durchgezogene Linie dargestellt, da primär das erste Donatorniveau die Ladungsträgerdichte erklärt. Die Analyse ergab für das erste Donatorlevel Energien von  $E_{D1} = 7$  bis 35 meV. Diese Größenordnung entspricht den bisherigen Beobachtungen, ist aber tendenziell höher, als in den dicken Schichten. Weiterhin werden deutlich erhöhte Donator- und Akzeptordichten (siehe Anhang Tab. 11.1), sowie Kompensationsraten zwischen  $K = 28$  bis 74 % bestimmt. Die deutlich erhöhten Kompensationsraten resultieren aus der im Vergleich stark erhöhten Akzeptordichte, welche auf das Wachstum zurückzuführen ist. Das zweidimensionale Inselwachstum erzeugt eine hohe Menge an Zwillingsgrenzen zwischen den Inseln [128]. Diese bilden freie Bindungen aus, welche als Akzeptor wirken [112]. Andererseits scheinen durch das Wachstum auch mehr donatorähnliche Störstellen zu entstehen, da beim Wachstum keine erhöhte Menge des Siliziumpräkursors bereit gestellt, aber teils deutlich erhöhte Donatordichten ermittelt werden.

Die Beweglichkeit als Funktion der Temperatur ist in Abb. 6.11 (c) dargestellt. Im Vergleich zur Referenzprobe ist die Beweglichkeit aller Schichten um mehr als eine Größenordnung reduziert. Die Temperaturabhängigkeit weist kein Maximum auf. Beginnend bei tiefen Temperaturen steigt die Beweglichkeit bei allen Proben mit zunehmender Temperatur unterschiedlich stark.

Der zuvor beobachtete Übergang von Streuung an polaren optischen Phononen bei Raum-



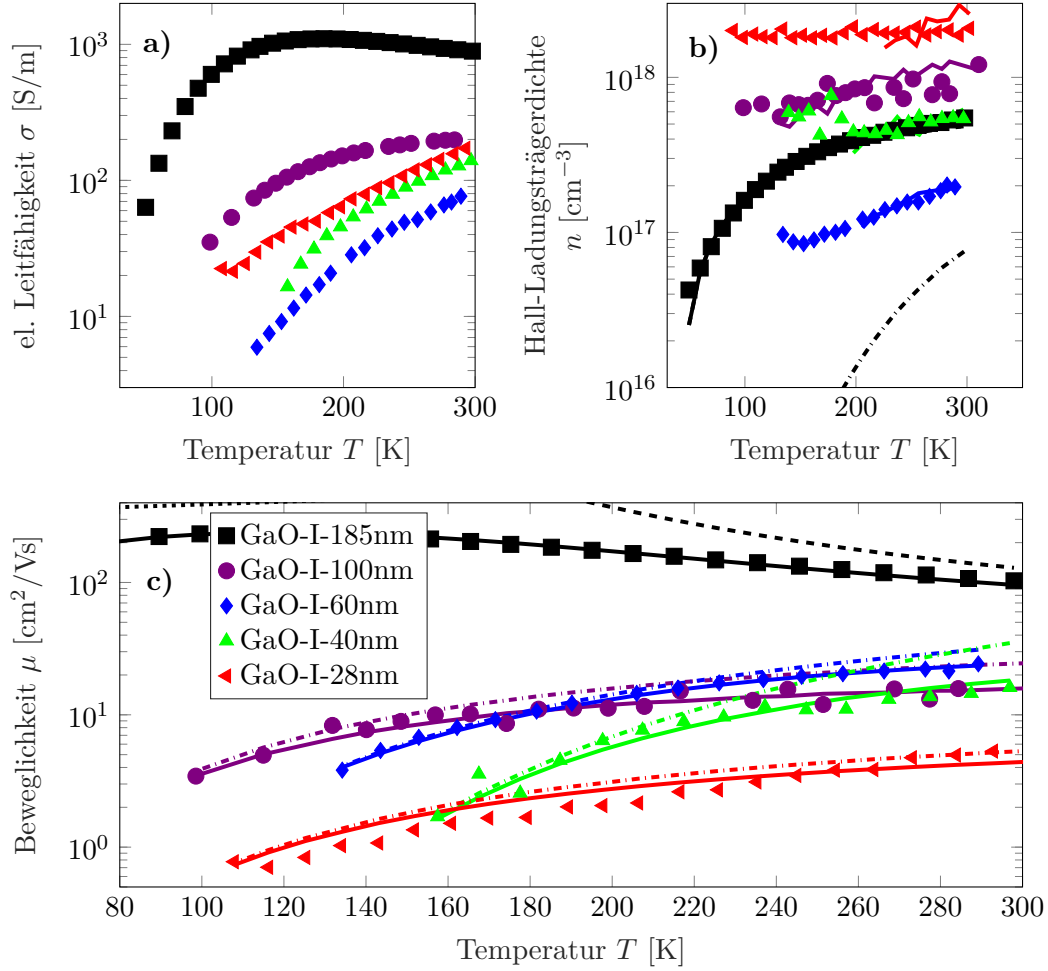


Abbildung 6.11: **Dünne Schichten mit zweidimensionalem Inselwachstum.** Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  (a), Hall-Ladungsträgerdichte  $n$  (b) und Beweglichkeit  $\mu$  (c) als Funktion der Temperatur  $T$  der Proben GaO-I-185nm (SF,  $d = 185$  nm), GaO-I-100nm (2D,  $d = 100$  nm), GaO-I-60nm (2D,  $d = 60$  nm), GaO-I-40nm (2D,  $d = 40$  nm) und GaO-I-28nm (2D,  $d = 28$  nm). Bei den Proben handelt es sich um unterschiedlich dicke  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten, bei denen zweidimensionales Inselwachstum vorliegt. Die Probe GaO-I-185nm ist als Referenz dargestellt. In (b) stellt die durchgezogene Linie den Fit mit Gl. (2.14) mit zwei Donatorniveaus dar. Das erste Donatorniveau dominiert die Bereitstellung der Ladungsträger, daher ist das zweite Niveau nicht abgebildet. In (c) sind zusätzlich die berechneten Fitfunktionen für Streuung an polaren optischen Phononen (gestrichelt), an Potentialbarrieren (Punkt-Strich) und die resultierenden Fitkurven (durchgezogen) gezeigt.



temperatur zu Streuung an Potentialbarrieren bei tiefen Temperaturen ist nicht mehr vorhanden. Der Fit der Beweglichkeit lässt sich durch Streuung an Potentialbarrieren im gesamten Temperaturbereich erklären. Diese sind als Punkt-Strich-Linien in (c) dargestellt. Die durchgezogenen Linien repräsentieren den gesamten Fit, der bei Raumtemperatur noch leicht durch die Streuung an polaren optischen Phononen (gestrichelte Linie) beeinflusst wird. Die ermittelten Fits reproduzieren alle Messergebnisse im gesamten Temperaturbereich gut. Die erhöhte Streuung durch Potentialbarrieren ist durch das zweidimensionale Inselwachstum und die damit erhöhte Dichte an Grenzflächen zu verstehen. Die Auswertung ergab Potentialbarrierenhöhen von  $E_{TB} = 27$  bis 95 meV und ist damit im Vergleich zur Referenzprobe deutlich erhöht.

### Zusammenfassung

Bei der Untersuchung und Auswertung verschiedener homoepitaktischer  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten hinsichtlich ihrer Wachstumsbedingungen und elektrischen Eigenschaften der temperaturabhängigen Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit wird festgestellt, dass sich durch die Dotierung ein Donatorlevel zwischen  $E_{D1} = 15$  bis 30 meV unterhalb der Leitungsbandunterkante bildet. Die genaue Position hängt von der Donatordichte ab, da es zu Abschirmungseffekten kommt und sich die Donatoren unterschiedlich im Kristall anlagern können. Das Donatorniveau bestimmt den Betrag und die Temperaturabhängigkeit der resultierenden Ladungsträgerdichte.

Weiterhin wird ein zweites Donatorniveau im Bereich von  $E_{D2} \approx 80$  meV gefunden. Hinweise auf ein drittes Niveau  $E_{D3} \simeq 100$  meV werden beobachtet. Durch nicht optimale Wachstumsbedingungen, welche teilweise oder komplett zweidimensionales Inselwachstum fördern, entstehen donator- und akzeptorähnliche Zustände, welche den Betrag und die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte maßgeblich verändern. Zusätzlich führt das zweidimensionale Inselwachstum zu einer deutlich erhöhten Kompensation. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass sich durch die veränderten Wachstumsbedingungen das Silizium an anderen Gitterplätzen anlagert und so zu veränderten Aktivierungsenergien führt. Die Beweglichkeit wird bei optimalen Wachstumsbedingungen bei Raumtemperatur durch Streuung an polaren optischen Phononen begrenzt, welche eine mittlere Energie zwischen  $E_{POP} = 34$  bis 44 meV aufweisen. Bei tiefen Temperaturen wird die Beweglichkeit durch Streuung an Potentialbarrieren bestimmt, welche eine Barrierenhöhe von  $E_{TB} = 12$  bis 26 meV aufweisen. Der Einfluss der Streuung an Potentialbarrieren nimmt durch zweidimensionales Inselwachstum und kleinere Schichtdicken zu. Barrierenhöhen von  $E_{TB} \geq 27$  meV wurden ermittelt. Der Einfluss anderer Streumechanismen über den gesamten Temperaturbereich ist bei derartig gewachsenen Schichten vernachlässigbar.

### Einfluss der Schichtdicke auf höher dotierte Schichten

In diesem Unterkapitel wird der Einfluss der Schichtdicke auf die elektrischen Eigenschaften vergleichsweise höher dotierter Proben ( $n_{T=300\text{ K}} \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) untersucht. Bei allen Schichten liegt Stufenflusswachstum vor. Die Schichten wurden unter den gleichen Wachstumsbedingungen hergestellt und erlauben somit, unter Berücksichtigung der vergleichsweise höheren Dotierung, den direkten Einfluss der Schichtdicke auf die elektrischen Ei-

enschaften zu untersuchen.

In Abb. 6.12 ist die elektrische Leitfähigkeit (a), Hall-Ladungsträgerdichte (b) und Beweglichkeit (c) für unterschiedlich dicke  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten gezeigt, welche vergleichsweise höher dotiert sind ( $n_{T=300\text{ K}} \geq 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ ). Die Schichten weisen Schichtdicken von  $d = 53$  bis 195 nm auf.

An der elektrischen Leitfähigkeit in (a) erkennt man, dass diese für die dickeren Schichten ( $d \geq 100\text{ nm}$ ) im Vergleich zur Referenzprobe GaO-I-185nm (gestrichelte Linie) leicht erhöhte Werte aufweist. Weiterhin hat sich die Temperaturabhängigkeit verändert. Beginnend bei tiefen Temperaturen sind die Ausgangswerte erhöht und die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit mit höherer Temperatur geringer, im Vergleich mit der Referenz. Das Maximum der elektrischen Leitfähigkeit liegt bei höheren Temperaturen und die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit für  $T \geq 200\text{ K}$  ist etwas geringer. Um diese Änderungen zu verstehen, muss die Hall-Ladungsträgerdichte (b) und Beweglichkeit (c) betrachtet werden.

In (b) ist die Hall-Ladungsträgerdichte als Funktion der Temperatur gezeigt. Der Raumtemperaturwert ist für die Proben mit  $d \geq 100\text{ nm}$  bei  $n_{T=300\text{ K}} = (1.4 \pm 0.2) \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ . Für die dünne Schicht, mit  $d = 53\text{ nm}$ , liegt der Raumtemperaturwert bei  $n_{T=300\text{ K}} = 3.0 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ .

Die dünne Schicht wurde mit den gleichen Wachstumsparametern gewachsen wie die dickeren Schichten. Die deutlich reduzierte Ladungsträgerdichte lässt sich dadurch erklären, dass durch das Substrat eine Bandverbiegung in der Schicht erfolgt, was eine Verarmungszone nach sich zieht und somit eine Verringerung der effektiven Schichtdicke bewirkt. Andererseits lässt sich die Änderung auch dadurch erklären, dass bei geringen Schichtdicken das Wachstum und Dotieren verändert ist, im Vergleich zu dickeren Schichten. So könnte es sein, dass in der Nähe des Substrats die Anlagerung der Donatoratome weniger wahrscheinlich ist und man keine homogene Dotierung der Schicht in der Nähe zum Substrat hat. Weiterhin ist es möglich, dass aufgrund der Substratpräparation in den ersten Lagen der gewachsenen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht verhältnismäßig viele Defekte vorliegen, welche sich bei höheren Schichtdicken verwachsen. Diese Defekte weisen die bekannten freien Bindungen auf und können somit als Akzeptor wirken [112], was zu einer Kompensation der Donatoren führt.

In der Temperaturabhängigkeit ist die thermische Aktivierung und Erschöpfung der Donatoren zu beobachten. Der Anstieg der Ladungsträgerdichte der Proben mit  $d \geq 100\text{ nm}$  unterhalb von  $T \leq 100\text{ K}$  wird in Kap. 8.2 diskutiert. Die Änderung der Ladungsträgerdichte mit der Temperatur ist im Vergleich zur Referenzprobe gering, was für eine niedrigere Aktivierungsenergie durch die erhöhte Dotierung spricht.

In Abb. 6.12 (b) ist zusätzlich der Fit mit Gl. (2.14) mit zwei Donatorniveaus dargestellt (durchgezogene Linie). Das erste Donatorniveau ist als gestrichelte Linie und das zweite als Punkt-Strich-Linie gezeigt. Bei den Proben mit  $d \geq 100\text{ nm}$  erklärt der Fit die Messdaten für  $T \geq 100\text{ K}$  gut, die Probe mit  $d = 53\text{ nm}$  wird für  $T \geq 210\text{ K}$  gut reproduziert.

Für die dickeren Schichten mit  $d \geq 100\text{ nm}$  wird die Lage des ersten Donatorniveaus im Bereich von  $E_{D1} = -4$  bis  $-9\text{ meV}$  ermittelt. Dies erklärt die hohe Ladungsträgerdichte und niedrige Temperaturabhängigkeit. Für die dünne Schicht, mit  $d = 53\text{ nm}$ , wird eine Aktivierungsenergie  $E_{D1} = 27\text{ meV}$  ermittelt und liegt somit im Bereich der zuvor bestimmten Referenzprobe. Dies spricht dafür, dass die Donatoren in der Nähe zum Substrat anders binden als in höheren Schichtdicken. Die Lage des zweiten Donatorniveaus liegt bei

den betrachteten Proben mit  $d \geq 100$  nm bei  $E_{D2} = 45$  bis 64 meV. Die Donatorkonzentration wird bei allen Proben zu  $N_D > 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  bestimmt, was durch eine erhöhte Menge des Siliziumpräkursors beim Wachstum zu verstehen ist. Auch die Akzeptorkonzentration ist erhöht und liegt zwischen  $N_A = 6.5 \cdot 10^{16}$  und  $4.8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Dies lässt sich durch eine erhöhte Dichte an Defekten oder mehr Fremdatome im  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erklären. Da davon ausgegangen wird, dass der Beitrag durch ungewollte Fremddotierung beim Wachstum durch sorgfältige Herstellung nahezu gleich bleibt, ist die Annahme der erhöhten Dichte an Defekten durch die veränderten Wachstumsbedingungen wahrscheinlicher.

In Abb. 6.12 (c) ist die Beweglichkeit als Funktion der Temperatur gezeigt. Man erkennt, dass die Beweglichkeit beginnend bei tiefen Temperaturen mit steigender Temperatur zunimmt, bei den Schichten mit  $d \geq 100$  nm bei  $T \approx 120$  K ein Maximum bildet und zu höheren Temperaturen wieder leicht abnimmt. Zusätzlich sind in (c) die berechneten Fitfunktionen für Streuung an polaren optischen Phononen (grau schattiert), neutralen Störstellen (gepunktet), ionisierten Störstellen (weites Punkt-Strich), Potentialbarrieren (enges Punkt-Strich) und die resultierenden Fitkurven (durchgezogen) dargestellt. Die Auswertung zeigt, dass für Proben mit  $d \geq 100$  nm bei Raumtemperatur die Beweglichkeit durch Streuung an polaren optischen Phononen, mit mittleren Energien von  $E_{POP} = 35$  bis 50 meV, und Streuung an neutralen Störstellen bestimmt wird.

Der erhöhte Beitrag der neutralen Störstellen sorgt für einen geringeren relativen Beitrag der polaren optischen Phononen, was die erhöhte Spannweite der mittleren Energien erklärt. Der Einfluss der Streuung an neutralen Störstellen ist über den gesamten betrachteten Temperaturbereich im Vergleich größer, was durch die erhöhte Dotierung und Kompensation zu verstehen ist. Dadurch ändert sich die Temperaturabhängigkeit, was auch schon in der elektrischen Leitfähigkeit in (a) zu beobachten war. Bei tiefen Temperaturen ( $T \leq 120$  K) wird die Streuung an Potentialbarrieren dominanter, wodurch die Beweglichkeit sinkt.

Die Streuung an Potentialbarrieren erklärt auch die Beweglichkeit der dünnsten Schicht mit  $d = 53$  nm. Obwohl bei dieser Probe Stufenflusswachstum vorliegt, lässt sich die Beweglichkeit über den gesamten Temperaturverlauf durch Streuung an polaren optischen Phononen und Potentialbarrieren erklären. Die Barrierenhöhe für  $d \geq 100$  nm wird im Bereich von  $E_{TB} = (20 \pm 4)$  meV und für die dünne Schicht mit  $d = 53$  nm zu  $E_{TB} = 51$  meV bestimmt. Dies spricht für die zuvor getroffene Annahme, dass die  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten in der Nähe zum Substrat eine erhöhte Defektdichte aufweisen.

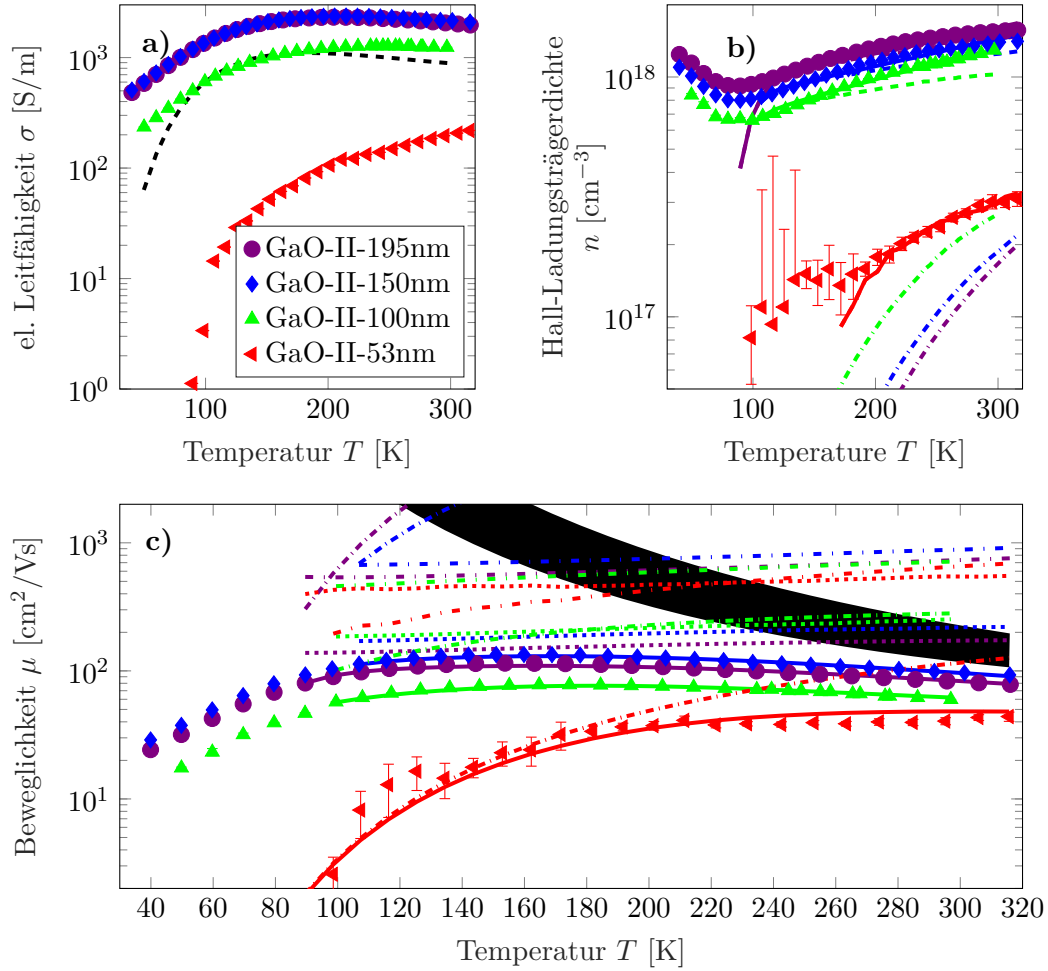


Abbildung 6.12: **Höher dotierte Schichten** ( $n \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  (a), Hall-Ladungsträgerdichte  $n$  (b) und Beweglichkeit  $\mu$  (c) als Funktion der Temperatur  $T$  der Proben GaO-II-195nm ( $d = 195 \text{ nm}$ ), GaO-II-150nm ( $d = 150 \text{ nm}$ ), GaO-II-100nm ( $d = 100 \text{ nm}$ ) und GaO-II-53nm ( $d = 53 \text{ nm}$ ). Bei den Proben handelt es sich um unterschiedlich dicke  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten mit vergleichsweise höherer Dotierung ( $n_{T=300 \text{ K}} \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), bei denen Stufenflusswachstum vorliegt. In (a) ist zusätzlich die Referenzprobe GaO-I-185nm als gestrichelte Linie gezeigt. In (b) stellt die durchgezogene Linie den Fit mit Gl. (2.14) mit zwei Donatorniveaus dar. Das erste Donatorniveau wird durch die gestrichelte Linie, das zweite Donatorniveau durch die Punkt-Strich-Linie angezeigt. In (c) sind zusätzlich die berechneten Fitfunktionen für Streuung an polaren optischen Phononen (grau schattiert), neutralen Störstellen (gepunktet), ionisierten Störstellen (weites Punkt-Strich), Potentialbarrieren (enges Punkt-Strich) und die resultierenden Fitkurven (durchgezogen) gezeigt.

## Einfluss der Schichtdicke auf niedriger dotierte Schichten

Weiterhin wird der Einfluss der Schichtdicke auf die elektrischen Eigenschaften vergleichsweise niedriger dotierter Proben ( $n_{T=300\text{ K}} \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) untersucht. Alle Schichten wurden bei den gleichen Wachstumsparametern gewachsen. Bei den Schichten mit  $d \geq 73 \text{ nm}$  liegt Stufenflusswachstum, bei den Schichten mit  $d \leq 50 \text{ nm}$  liegt raues Stufenflusswachstum vor. Raues Stufenflusswachstum bedeutet hier, dass Stufenflusswachstum stattfindet, die Terrassen aufgrund von Defekten, welche vermutlich vom Substrat herrühren, noch keine geschlossene, gleichmäßige Oberfläche bilden und somit im Atomkraftmikroskop eine erhöhte Rauigkeit ( $\text{RMS} \geq 800 \text{ pm}$ ) der Oberfläche festgestellt wird. Die Untersuchung unterschiedlich dicker Schichten, welche vergleichsweise niedriger dotiert wurden, erlaubt den Einfluss der Schichtdicke auf die elektrischen Eigenschaften zu betrachten.

In Abb. 6.13 ist die elektrische Leitfähigkeit (a), Hall-Ladungsträgerdichte (b) und Beweglichkeit (c) für unterschiedlich dicke  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten gezeigt, welche vergleichsweise niedriger dotiert sind ( $n_{T=300\text{ K}} \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Die Schichten weisen Schichtdicken von  $d = 25$  bis  $152 \text{ nm}$  auf.

In der elektrischen Leitfähigkeit (a) gleicht die Probe GaO-III-152nm der Referenzprobe GaO-I-185nm und zeigt bei tiefen Temperaturen einen starken Anstieg mit der Temperatur. Bei  $T \approx 175 \text{ K}$  bildet die elektrische Leitfähigkeit ein Maximum aus und nimmt bei noch höheren Temperaturen wieder ab. Weiterhin fällt auf, dass mit abnehmender Schichtdicke der Raumtemperaturwert der Leitfähigkeit weiter abnimmt. Außerdem ändert sich die Temperaturabhängigkeit. Das Maximum ist bei  $d \leq 97 \text{ nm}$  nicht mehr vorhanden und der Anstieg über den gesamten Temperaturbereich nähert sich einem konstanten Wert an. Für die dünnste Schicht GaO-III-25nm mit  $d = 25$  konnten nur wenige Messwerte bestimmt werden. Sie zeigen vergleichsweise rasche Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit unterhalb von Raumtemperatur an.

Die Hall-Ladungsträgerdichte ist als Funktion der Temperatur in Abb. 6.13 (b) gezeigt. Trotz gleicher Wachstumsbedingungen ist der Raumtemperaturwert bei allen Proben unterschiedlich. Bei den Proben mit  $d \geq 50 \text{ nm}$  liegen die Raumtemperaturwerte in der gleichen Größenordnung, bei  $d = 25 \text{ nm}$  ist der Wert um eine Größenordnung reduziert. Bei abnehmender Temperatur zeigen die Proben mit Stufenflusswachstum und  $d \geq 73 \text{ nm}$  einen vergleichbaren Temperaturverlauf. Die Ladungsträgerdichte nimmt bei tiefen Temperaturen mit der Temperatur durch die thermische Aktivierung der Donatoren stark zu und geht aufgrund der Donatorerschöpfung bei höheren Temperaturen in eine Sättigung über. Für die Probe GaO-III-50nm mit rauem Stufenflusswachstum und  $d = 73 \text{ nm}$  ist für  $T > 200 \text{ K}$  der gleiche Temperaturverlauf zu beobachten. Bei tieferen Temperaturen nimmt die Varianz der Messergebnisse und die Unsicherheit zu. Der Trend der Messergebnisse zeigt, dass die Hall-Ladungsträgerdichte eher konstant mit der Temperatur verläuft. Die dünnste Probe GaO-III-25nm, mit  $d = 25 \text{ nm}$  und rauem Stufenflusswachstum, hat die größte relative Unsicherheit der Messergebnisse und fällt stark unterhalb der Raumtemperatur ab, was auch den Abfall der elektrischen Leitfähigkeit in (a) erklärt.

In (b) ist zusätzlich der Fit (durchgezogene Linie) nach Gl. (2.14) mit zwei Donatorniveaus dargestellt. Das erste Donatorniveau wird durch die gestrichelte Linie, das zweite Donatorniveau durch die Punkt-Strich-Linie angezeigt. Die ermittelten Fits erklären die Messergebnisse für  $T \geq 70 \text{ K}$  bei den Schichten mit  $d \geq 73 \text{ nm}$  gut. Die Probe GaO-

III-50nm mit  $d = 50$  nm wird durch den Fit für  $T \geq 210$  K gut beschrieben. Die Probe GaO-III-25nm kann aufgrund der wenigen Messdaten nicht analysiert werden. Die ermittelten Aktivierungsenergien für das erste Donatorniveau liegen für alle analysierten Proben im Bereich von  $E_{D1} = 18$  bis 30 meV und reproduzieren damit die Ergebnisse, welche bei den Schichten mit Stufenflusswachstum der ersten Generation gefunden wurden. Die Aktivierungsenergien des zweiten Niveaus liegen zwischen  $E_{D2} = 63$  und 136 meV und reproduzieren damit teilweise zuvor erhaltene Ergebnisse. Auch die Donator- und Akzeptordichten liegen in der Größenordnung der Referenzprobe (siehe Anhang Tab. 11.1). Damit werden niedrige Kompensationsgrade von  $K < 2$  % bestimmt. Hinsichtlich der Dotierung konnte bei diesen Schichten mit  $d \geq 73$  nm die Ergebnisse der Referenzprobe, trotz geänderter Wachstumsparameter, reproduziert werden.

Die Beweglichkeit als Funktion der Temperatur ist in Abb. 6.13 (c) dargestellt. Für die Schichten mit  $d \geq 97$  nm sind vergleichbare Raumtemperaturwerte und Temperaturabhängigkeiten zu beobachten. Erst bei tiefen Temperaturen ( $T < 80$  K) nimmt die Beweglichkeit der dünneren Probe GaO-III-97nm stärker mit abnehmender Temperatur ab als die dickere Probe GaO-III-152nm. Für  $d \leq 73$  nm nimmt die Beweglichkeit mit abnehmender Schichtdicke weiter ab. Zusätzlich sind die berechneten Fitfunktionen für Streuung an polaren optischen Phononen (grau schattiert), neutralen Störstellen (gepunktet), Potentialbarrieren (Punkt-Strich) und die resultierenden Fitkurven (durchgezogen) gezeigt.

Die Analyse ergibt, dass für die Schichten mit  $d \geq 97$  nm der Raumtemperaturwert durch Streuung an polaren optischen Phononen bestimmt wird, bei dünneren Schichten wird die Streuung an Potentialbarrieren dominanter und bestimmt für  $d = 50$  nm die Beweglichkeit im gesamten betrachteten Temperaturbereich. Dabei werden mittlere Phononenenergien von  $E_{POP} = 32$  bis 39 meV gefunden. Für die Schichten mit  $d \geq 73$  nm liegt die mittlere Höhe der Potentialbarrieren zwischen  $E_{TB} = 14$  und 24 meV, bei der dünneren Schicht mit  $d = 50$  nm ist sie auf  $E_{TB} = 41$  meV erhöht. Dies passt zu der Beobachtung, dass bei geringen Schichtdicken die Defektdichte zunimmt, was zu höheren Potentialbarrieren führt.

Neben den Einflüssen von polaren optischen Phononen und Potentialbarrieren ist für die Schichten mit  $d \geq 97$  nm bei Temperaturen im Bereich von  $T \approx 120$  K der Einfluss von neutralen Störstellen zu beobachten, welche die Beweglichkeit limitieren.

Für die dünnste Probe GaO-III-25nm mit  $d = 25$  nm kann keine Analyse durchgeführt werden. Aufgrund des Betrags der Beweglichkeit und der bisherigen Erkenntnisse wird aber davon ausgegangen, dass die Beweglichkeit durch Streuung an Potentialbarrieren limitiert wird.

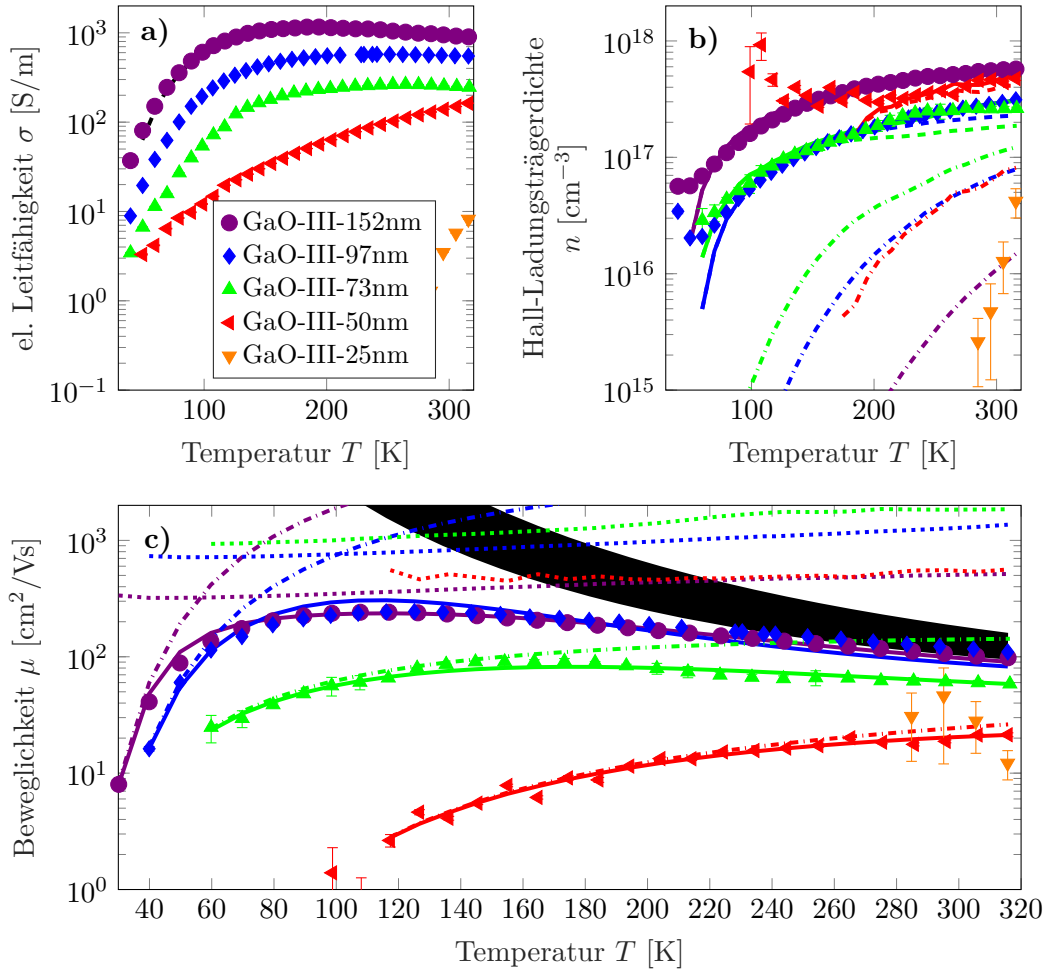


Abbildung 6.13: **Niedriger dotierte Schichten** ( $n \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  (a), Hall-Ladungsträgerdichte  $n$  (b) und Beweglichkeit  $\mu$  (c) als Funktion der Temperatur  $T$  der Proben GaO-III-152nm (SF,  $d = 152 \text{ nm}$ ), GaO-III-97nm (SF,  $d = 97 \text{ nm}$ ), GaO-III-73nm (SF,  $d = 73 \text{ nm}$ ), GaO-III-50nm (rSF,  $d = 50 \text{ nm}$ ) und GaO-III-25nm (rSF,  $d = 25 \text{ nm}$ ). Bei den Proben handelt es sich um unterschiedlich dicke  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten mit vergleichsweise niedrigerer Dotierung ( $n_{T=300 \text{ K}} \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), bei denen Stufenfluss- (SF) und raues Stufenfluswachstum (rSF) vorliegt. In (a) ist zusätzlich die Referenzprobe GaO-I-185nm als gestrichelte Linie gezeigt. In (b) stellt die durchgezogene Linie den Fit mit Gl. (2.14) mit zwei Donatorniveaus dar. Das erste Donatorniveau wird durch die gestrichelte Linie, das zweite Donatorniveau durch die Punkt-Strich-Linie angezeigt. In (c) sind zusätzlich die berechneten Fitfunktionen für Streuung an polaren optischen Phononen (grau schattiert), neutralen Störstellen (gepunktet), Potentialbarrieren (Punkt-Strich) und die resultierenden Fitkurven (durchgezogen) gezeigt.

## Fazit zu den elektrischen Eigenschaften

In dieser Arbeit werden verschiedene homoepitaktische  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften untersucht. Dabei wird die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ , Hall-Ladungsträgerdichte  $n$  und Beweglichkeit  $\mu$  als Funktion der Temperatur betrachtet. Die Hall-Ladungsträgerdichte wird durch ein Modell mit zwei Donatorniveaus und die Beweglichkeit durch verschiedene Streumechanismen analysiert. Die Schichten mit der besten elektrischen Leitfähigkeit weisen Stufenflusswachstum und eine Schichtdicke  $d \geq 73$  nm auf. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Schichten ist mit den  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Volumenkristallen vergleichbar.

Die Aktivierungsenergie der Siliziumdonatoren liegt je nach Donatordichte zwischen  $E_{D1,ref} = 30$  bis  $-9$  meV. Weitere Aktivierungsenergien werden im Bereich von  $E_{D2,ref} \approx 80$  meV und  $E_{D2,ref} \geq 100$  meV beobachtet.

Die Beweglichkeit bei Raumtemperatur wird durch die Streuung an polaren optischen Phononen bestimmt, welche eine mittlere Energie von  $E_{POP} = 34$  bis  $40$  meV aufweisen. Bei tieferen Temperaturen bildet sich um  $T \approx 120$  K ein Maximum aus, dessen Betrag durch die Streuung an neutralen Störstellen limitiert wird. Bei tiefen Temperaturen nimmt die Beweglichkeit durch die Streuung an Potentialbarrieren ab. Die Streuung an neutralen Störstellen und Potentialbarrieren kann in Abhängigkeit von Donator- und Akzeptorkonzentration, sowie der Wachstumsbedingungen auch bei höheren Temperaturen relevant sein und die Beweglichkeit bei Raumtemperatur dominieren.

Die mittlere Höhe der Potentialbarrieren liegt bei den leitfähigsten Schichten bei  $E_{TB} = 14$  bis  $24$  meV. Die Schichten mit niedrigerer elektrischer Leitfähigkeit weisen Werte von  $E_{TB} \geq 27$  meV auf.

Niedrigere elektrische Leitfähigkeiten werden bei dünnen Schichten mit  $d \leq 50$  nm Schichtdicke und Schichten mit zweidimensionalem Inselwachstum beobachtet. Die Analyse der Hall-Ladungsträgerdichte ergibt in allen Fällen eine Änderung der Donator- und eine Steigerung der Akzeptordichte. Aus den vergleichbaren Veränderungen bei unterschiedlichen dicken Schichten mit zweidimensionalem Inselwachstum und dünnen Schichten mit Stufenflusswachstum wird geschlussfolgert, dass in der Nähe zum Substrat eine erhöhte Defektdichte in den gewachsenen Schichten vorliegt. Diese führt zu einer erhöhten Akzeptordichte und veränderten Anlagerung von Donatoren in das Gitter, was eine Änderung der Aktivierungsenergien und freien Ladungsträgerdichten erklärt. Die höhere Defektdichte erklärt auch die systematische Abnahme der Beweglichkeit durch eine erhöhte Streuung an den entstehenden Potentialbarrieren. Diese wird in allen Fällen beobachtet und gut durch die verwendeten Modelle erklärt. Eine zusätzliche Verringerung der effektiven Schichtdicke durch eine Verarmungszone, welche durch eine Bandverbiegung des Substrats verursacht wird, kann durch die hier vorgestellten Untersuchungen weder bestätigt noch widerlegt werden.



## 6.7 Thermoelektrische Eigenschaften von epitaktisch gewachsenen dünnen $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten

In diesem Kapitel werden die thermoelektrischen Eigenschaften von epitaktisch gewachsenen dünnen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten untersucht. Dabei wird zwischen den Wachstumsbedingungen (Stufenfluss- und zweidimensionales Inselwachstum), den Schichtdicken und der Höhe der Dotierung unterschieden.

### Einfluss des Wachstums auf die thermoelektrischen Eigenschaften

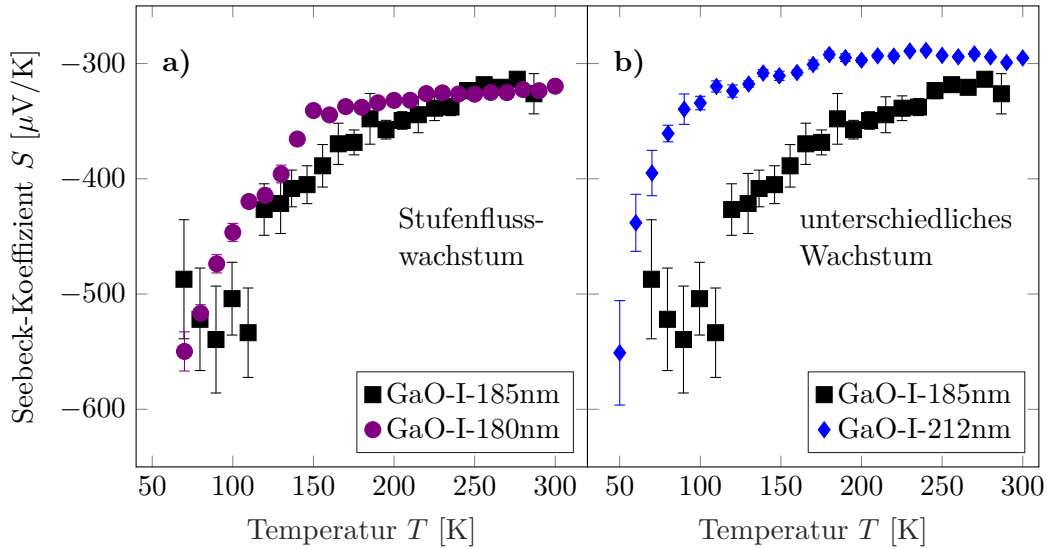


Abbildung 6.14: Seebeck-Koeffizient  $S$  als Funktion der Temperatur  $T$  der Proben GaO-I-180nm und GaO-I-185nm (a) und GaO-I-185nm und GaO-I-212nm (b). Bei den Proben in (a) handelt es sich um dicke  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten ( $d \geq 180$  nm), bei denen Stufenflusswachstum vorliegt. Die Seebeck-Koeffizienten weisen einen vergleichbaren Betrag und Temperaturverlauf auf. Bei den Proben in (b) handelt es sich um dicke  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten ( $d \geq 185$  nm), bei denen Stufenfluss (GaO-I-185nm) und zweidimensionales Inselwachstum (GaO-I-212nm) vorliegt. Der Betrag des Seebeck-Koeffizienten weist bei Raumtemperatur einen Unterschied von etwa 20  $\mu\text{V/K}$  auf. Bei tieferen Temperaturen nimmt der Unterschied, aufgrund verschiedener Temperaturabhängigkeiten, weiter zu.

Zunächst wird der Seebeck-Koeffizient der Referenzprobe GaO-I-185nm bestimmt und mit der Probe GaO-I-180nm mit ähnlichen elektrischen Eigenschaften verglichen. Die Untersuchung erlaubt die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten der Referenzprobe und die Bestätigung der erhaltenen Messergebnisse durch eine Wiederholung der Messung an einer ähnlichen Probe. Weiterhin wird eine Schicht mit zweidimensionalem Inselwachstum betrachtet und mit der Referenzschicht verglichen. Somit kann der Einfluss der Wachstumsbedingungen

auf den Seebeck-Koeffizient studiert werden.

In Abb. 6.14 ist der Seebeck-Koeffizient als Funktion der Temperatur für dicke Schichten mit  $d \geq 180$  nm und unterschiedlichen Wachstumsbedingungen abgebildet. Die Untersuchung erlaubt die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten der Referenzprobe GaO-I-185nm und die Bestätigung der erhaltenen Messergebnisse durch eine Wiederholung der Messung an der Probe GaO-I-180nm, welche vergleichbare elektrischen Eigenschaften hat und Stufenflusswachstum aufweist. Dies ist in (a) gezeigt. In (b) ist die Referenzprobe und eine dicke Schicht ( $d = 212$  nm) GaO-I-212nm mit zweidimensionalem Inselwachstum und verringerter Beweglichkeit dargestellt.

Der Seebeck-Koeffizient für alle Proben ist negativ, was Elektronen als Majoritätsladungsträger bestätigt. Beginnend bei Raumtemperatur nimmt mit abnehmender Temperatur der Seebeck-Koeffizient ab. Bei den Schichten mit Stufenflusswachstum in (a) ähnelt sich der Temperaturverlauf im Rahmen der Unsicherheit sehr. Der in (a) dargestellte Seebeck-Koeffizient der Referenzprobe und GaO-I-180nm nimmt beginnend bei Raumtemperatur bis  $T \geq 200$  K leicht mit abnehmender Temperatur ab. Für tiefere Temperaturen nimmt der Seebeck-Koeffizient stärker mit abnehmender Temperatur ab. Dabei steigt die relative Unsicherheit, da die maximal erzeugte Temperaturdifferenz  $\Delta T$  abnimmt. Sie beträgt bei  $T = 100$  K etwa  $\Delta T_{\max.} \approx 0.8$  K.

Die in (b) dargestellte Probe mit zweidimensionalem Inselwachstum hat ein von der Referenz unterschiedliches Temperaturverhalten. Für  $T \geq 100$  K zeigt der Seebeck-Koeffizient keine starke Temperaturabhängigkeit, nimmt für tiefere Temperaturen aber stärker ab und weist bei  $T \approx 60$  K einen zur Referenz vergleichbaren Wert auf. Die Raumtemperaturwerte sind in der Größenordnung von  $S_{T=300\text{ K}} = (-300 \pm 20) \mu\text{V/K}$  (Referenz:  $S_{T=300\text{ K}} = (-330 \pm 17) \mu\text{V/K}$ ). Der Einfluss des Wachstums auf dicke ( $d \geq 180$  nm)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten wird erst bei tiefen Temperaturen  $T \leq 250$  K bedeutsam.

### **Einfluss der Dotierung auf die thermoelektrischen Eigenschaften dicker ( $d \geq 150\text{nm}$ ) Schichten**

Um den Einfluss der Dotierung auf den Seebeck-Koeffizient in den  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten zu untersuchen, werden dicke Schichten ( $d \geq 150$  nm) mit unterschiedlicher Dotierung und Stufenflusswachstum betrachtet. Damit ist der Einfluss der Schichtdicke und des Wachstums auf den Seebeck-Koeffizienten  $S$  für alle Schichten ähnlich und Unterschiede in  $S$  lassen sich vornehmlich auf die Dotierung zurück führen.

In Abb. 6.15 ist der Seebeck-Koeffizient für dicke Schichten ( $d \geq 150$  nm) mit unterschiedlicher Dotierung abgebildet. Die Hall-Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur für die Proben GaO-I-185nm, GaO-I-180nm und GaO-III-152nm ist mit  $n_{T=300\text{ K}} = (5.5 \pm 0.3) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  vergleichbar und geringer als bei den Proben GaO-II-195nm und GaO-II-150nm mit  $n_{T=300\text{ K}} = (1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Die Proben mit der geringeren Hall-Ladungsträgerdichte haben auch den negativeren Seebeck-Koeffizient. Der Unterschied bei Raumtemperatur beträgt etwa  $70 \mu\text{V/K}$ . Der Temperaturverlauf ist bei allen Proben ähnlich und vergleichbar mit der Referenz. Somit ist für die Dotierung nur ein Einfluss auf den Betrag des Seebeck-Koeffizienten zu beobachten.

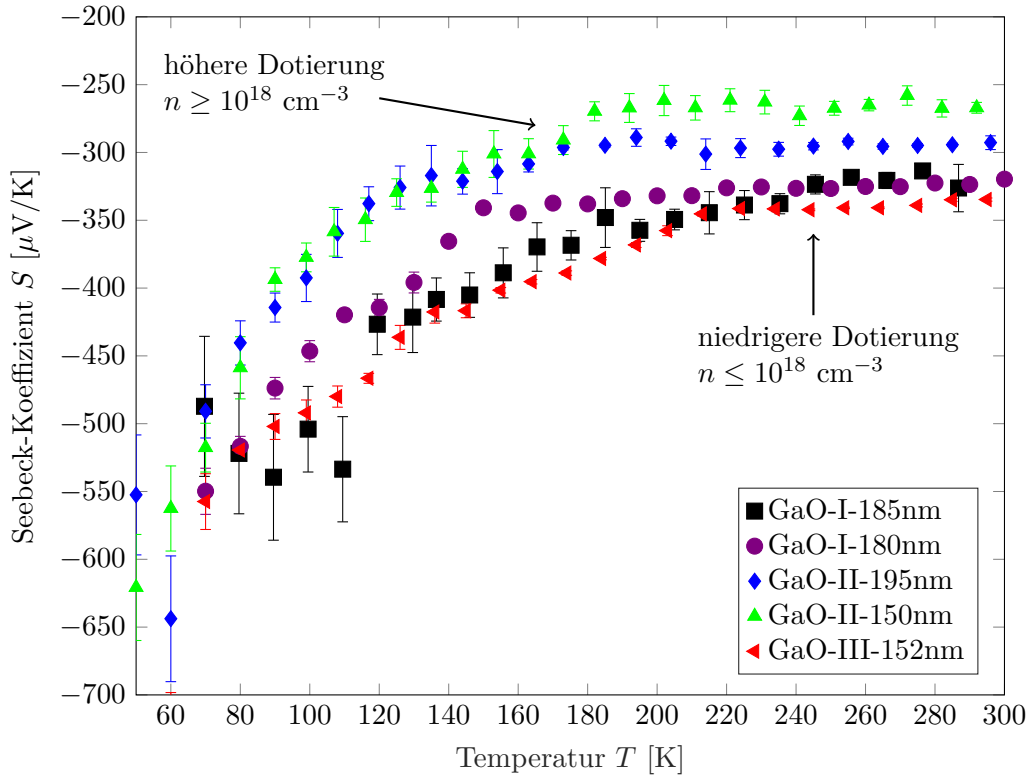


Abbildung 6.15: Seebeck-Koeffizient  $S$  als Funktion der Temperatur  $T$  der Proben GaO-I-185nm ( $n_{T=300\text{ K}} = 5.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), GaO-I-180nm ( $n_{T=300\text{ K}} = 5.2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), GaO-II-195nm ( $n_{T=300\text{ K}} = 1.6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), GaO-II-150nm ( $n_{T=300\text{ K}} = 1.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) und GaO-III-152nm ( $n_{T=300\text{ K}} = 5.7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), welche eine unterschiedlich starke Dotierung aufweisen. Bei den Proben handelt es sich um dicke  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten ( $d \geq 150 \text{ nm}$ ), bei denen Stufenflusswachstum vorlag.

### Einfluss der Schichtdicke auf höher dotierte Schichten

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Schichtdicke auf die thermoelektrischen Eigenschaften vergleichsweise höher dotierter Proben ( $n \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) untersucht. Bei den Schichten liegt Stufenflusswachstum vor. Die Schichten wurden unter den gleichen Wachstumsbedingungen hergestellt und erlauben somit, den Einfluss der Schichtdicke auf die thermoelektrischen Eigenschaften höher dotierter Proben zu betrachten.

Der Seebeck-Koeffizient, als Funktion der Temperatur für unterschiedlich dicke  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten mit vergleichsweise höherer Dotierung ( $n \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), ist in Abb. 6.16 gezeigt. Die Schichten weisen Schichtdicken von  $d = 53$  bis  $195 \text{ nm}$  auf. Die Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur für die Schichten mit  $d \geq 100 \text{ nm}$  beträgt  $n_{T=300\text{ K}} = (1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Die Probe GaO-II-53nm mit  $d = 53 \text{ nm}$  hat eine geringere Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur von  $n_{T=300\text{ K}} = (3.0 \pm 0.1) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , wurde aber unter den gleichen Wachstumsbedingungen, wie die anderen hier gezeigten Proben,

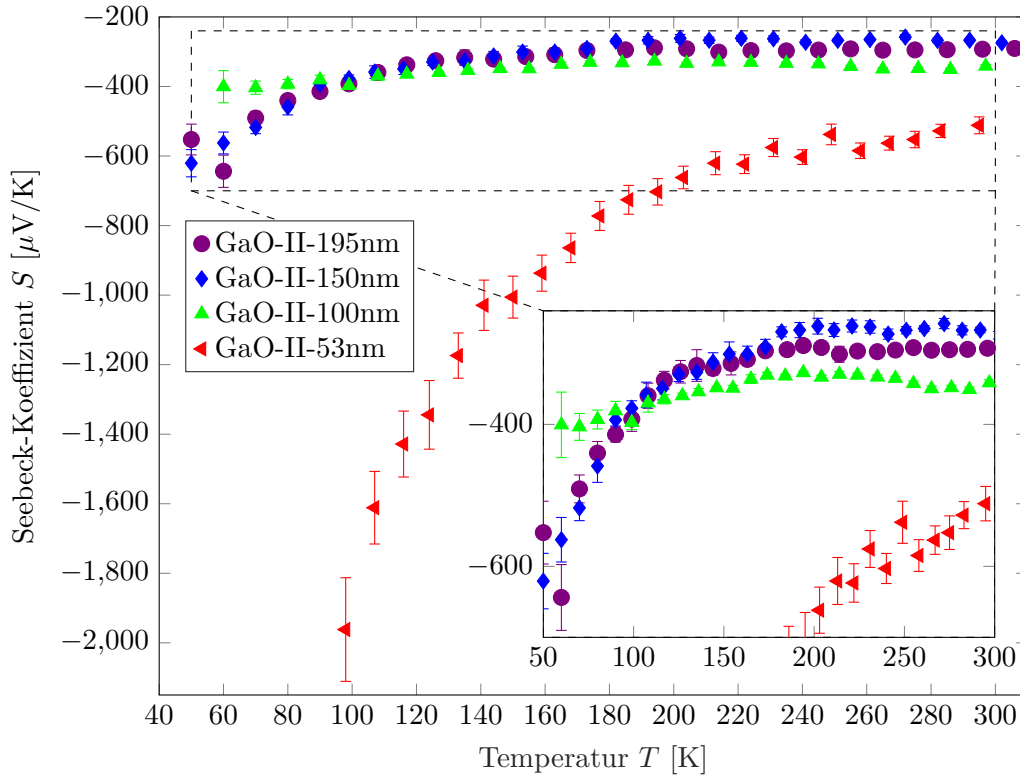


Abbildung 6.16: **Höher dotierte Schichten** ( $n \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Seebeck-Koeffizient  $S$  als Funktion der Temperatur  $T$  der Proben GaO-II-195nm ( $d = 195 \text{ nm}$ ), GaO-II-150nm ( $d = 150 \text{ nm}$ ), GaO-II-100nm ( $d = 100 \text{ nm}$ ) und GaO-II-53nm ( $d = 53 \text{ nm}$ ). Bei den Proben handelt es sich um unterschiedlich dicke  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten mit vergleichsweise höherer Dotierung ( $n_{T=300 \text{ K}} \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), bei denen Stufenflusswachstum vorliegt.

hergestellt.

Die Proben mit  $d \geq 100 \text{ nm}$  weisen für  $T \geq 100 \text{ K}$  einen vergleichbaren Temperaturverlauf auf. Mit abnehmender Temperatur nimmt der Seebeck-Koeffizient weiter ab. Für  $T \leq 120 \text{ K}$  nimmt der Seebeck-Koeffizient für die beiden dicksten Schichten GaO-II-195nm und GaO18-061 stärker mit abnehmender Temperatur ab, als die  $d = 100 \text{ nm}$  dicke Schicht GaO-II-100nm. Diese Probe zeigt über den gesamten Temperaturverlauf eine schwächere Temperaturabhängigkeit. Die Raumtemperaturwerte der Proben mit  $d \geq 100 \text{ nm}$  liegen in der gleichen Größenordnung, die Varianz lässt sich durch Unterschiede in der Ladungsträgerdichte verstehen.

Der Betrag des Raumtemperaturwerts der dünnen  $d = 53 \text{ nm}$  Probe GaO-II-53nm ist im Vergleich um 60% erhöht, was durch die geringere Ladungsträgerdichte zu verstehen ist. Der Seebeck-Koeffizient der dünnsten Schicht nimmt mit abnehmender Temperatur deutlich stärker ab, als bei allen bis hierhin betrachteten Proben beobachtet wurde, und liegt bei  $T = 100 \text{ K}$  in der Größenordnung von  $S_{T=100 \text{ K}} \approx -2 \text{ mV/K}$ .

Damit lässt sich festhalten, dass sowohl bei der  $d = 100$  nm, als auch bei der  $d = 50$  nm Probe eine Änderung im Betrag und in der Temperaturabhängigkeit beobachtet wird, welche nicht durch die Dotierung oder das Wachstum erklärt werden kann. Dieser Einfluss kann auf die Schichtdicke und/oder Elektronenbeweglichkeit der Schichten zurückzuführen sein.

### Einfluss der Schichtdicke auf niedriger dotierte Schichten

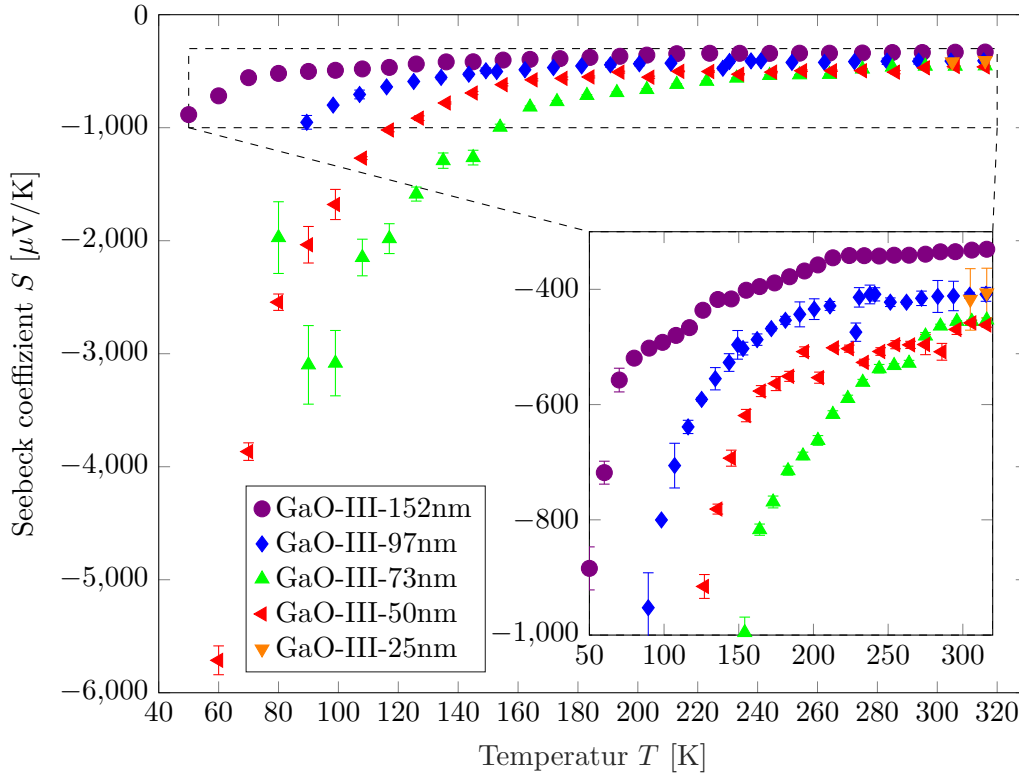


Abbildung 6.17: **Niedriger dotierte Schichten** ( $n \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Seebeck-Koeffizient  $S$  als Funktion der Temperatur  $T$  der Proben GaO-III-152nm (SF,  $d = 152$  nm), GaO-III-97nm (SF,  $d = 97$  nm), GaO-III-73nm (SF,  $d = 73$  nm), GaO-III-50nm (rSF,  $d = 50$  nm) und GaO-III-25nm (rSF,  $d = 25$  nm). Bei den Proben handelt es sich um unterschiedlich dicke  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten mit vergleichsweise niedrigerer Dotierung ( $n_{T=300 \text{ K}} \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), bei denen Stufenfluss- (SF) und raues Stufenflusswachstum (rSF) vorliegt.

Weiterhin wird der Einfluss der Schichtdicke auf die thermoelektrischen Eigenschaften vergleichsweise niedriger dotierter Proben ( $n \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) studiert. Es werden sowohl Schichten mit Stufenfluss- als auch mit rauem Stufenflusswachstum betrachtet. Diese Messungen ermöglichen den Einfluss der Schichtdicke bei niedriger dotierten Schichten zu untersuchen, wobei die Art des Wachstums berücksichtigt werden muss.

In Abb. 6.17 ist der Seebeck-Koeffizient in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedlich dicke  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten mit vergleichsweise niedriger Dotierung dargestellt. Die Schichten weisen Schichtdicken von  $d = 50$  bis  $152$  nm auf. Die Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur der Schichten mit  $d \geq 50$  nm beträgt  $n_{T=300\text{ K}} = (4 \pm 2) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Die Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur der  $d = 25$  nm dicken Schicht beträgt  $n_{T=300\text{ K}} = 1.3 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ . Die Schichten mit  $d \geq 73$  nm weisen Stufenflusswachstum, die anderen raues Stufenflusswachstum auf.

Betrachtet man zunächst die Schichten mit Stufenflusswachstum GaO-III-152nm, GaO-III-97nm und GaO-III-73nm, so ist eine Zunahme des Betrags des Seebeck-Koeffizienten bei Raumtemperatur zu beobachten. Dies lässt sich durch leichte Unterschiede der Ladungsträgerdichte erklären. Alle drei Proben weisen eine ähnliche Temperaturabhängigkeit auf. Mit abnehmender Temperatur nimmt der Seebeck-Koeffizient ab. Diese Änderung wird stärker, je tiefer die Temperaturen sind. Weiterhin ist die Änderung mit der Temperatur größer, je geringer die Schichtdicke ist. Die Schicht mit  $d = 73$  nm erreicht bei  $T = 100$  K einen Seebeck-Koeffizienten von  $S_{T=100\text{ K}} \approx -3 \text{ mV/K}$ . Die Schichten mit  $d \leq 50$  nm und rauem Stufenflusswachstum zeigen Raumtemperaturwerte und eine Temperaturabhängigkeit, welche mit den dickeren Schichten vergleichbar ist. Allerdings findet die starke Abnahme des Seebeck-Koeffizienten mit der Temperatur im Vergleich erst bei tieferen Temperaturen statt.

Bemerkenswert ist weiterhin, dass die dünne Schicht GaO-III-25nm keinen negativeren Seebeck-Koeffizienten aufweist, obwohl die Ladungsträgerdichte um eine Größenordnung geringer ist, als in den anderen hier gezeigten Schichten. Aufgrund der wenigen Datenpunkte kann keine analytische Beschreibung der Messdaten durchgeführt werden. Daher lässt sich nur vermuten, dass die erhöhte Streuung durch das raue Stufenflusswachstum und die geringe Schichtdicke den Einfluss der niedrigen Ladungsträgerdichte auf den Seebeck-Koeffizienten kompensieren.

## Fazit zu den thermoelektrischen Eigenschaften

Bei allen in dieser Arbeit untersuchten  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten werden negative Seebeck-Koeffizienten bestimmt, was Elektronen als Majoritätsladungsträger bestätigt. In der bisherigen Betrachtung wird das Wachstum, die Stärke der Dotierung und die Schichtdicke berücksichtigt. Der Einfluss der Elektronenbeweglichkeit wird im folgenden Unterkapitel untersucht. Bei der Betrachtung des Wachstums wird zwischen Stufenfluss- und zweidimensionalem Inselwachstum unterschieden. Das Wachstum hat keinen Einfluss auf den Seebeck-Koeffizient bei Raumtemperatur, aber auf die Temperaturabhängigkeit. Für Schichten mit Stufenflusswachstum nimmt der Seebeck-Koeffizient gleichmäßig mit abnehmender Temperatur ab. Liegt in der Schicht zweidimensionales Inselwachstum vor, ist die Temperaturabhängigkeit für  $T \geq 100$  K vergleichsweise gering. Jedoch nimmt der Seebeck-Koeffizient bei diesen Schichten bei tieferen Temperaturen im Vergleich deutlich stärker ab.

Die Höhe der Dotierung hat einen direkten Einfluss auf den Seebeck-Koeffizienten. Je höher die Ladungsträgerdichte, desto kleiner ist der Betrag des Seebeck-Koeffizienten. Dabei bleibt die Änderung mit der Temperatur bei den verschiedenen Proben vergleichbar.

Bei dem Einfluss der Schichtdicke wird beobachtet, dass die Abnahme des Seebeck-Koeffizienten mit abnehmender Temperatur größer ist, je geringer die Schichtdicke gewählt wird.

Dieser Effekt ist bereits bei verhältnismäßig dicken Schichten  $d \leq 100$  nm zu beobachten.

## 6.8 Zusammenhang der elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften von epitaktisch gewachsenen dünnen $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten

Die Bestimmung und analytische Beschreibung der elektrischen Eigenschaften ermöglicht den Zusammenhang zwischen den elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften zu untersuchen. Der Seebeck-Koeffizient kann nach der Theorie [115] über die Gl. (2.42)  $S_{\text{nd}} = -\frac{k_{\text{B}}}{e} \left( r + \frac{5}{2} - \eta \right)$  beschrieben werden. Der Parameter  $\eta$  lässt sich über Gl. (2.11) und der gemessenen Ladungsträgerdichte berechnen. Der Term  $r + \frac{5}{2} = \frac{\langle E\tau \rangle}{\langle \tau \rangle}$  wird über Gl. (2.36) und den zuvor ermittelten analytischen Ausdrücken für die Streuzeit der Ladungsträger ermittelt.

### Einfluss des reduzierten chemischen Potentials $\eta$

Die Beiträge des reduzierten chemischen Potentials sind in Abb. 6.18 (a) bis (d) als Funktion der Temperatur in der Einheit  $\mu\text{V}/\text{K}$  für die  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten gezeigt. Die Messdaten der Ladungsträgerdichte werden interpoliert und das reduzierte chemische Potential für eine effektive Masse  $m^* = 0.313 m_{\text{e}}$  berechnet. In (a) sind dicke Schichten ( $d \geq 180$  nm) mit Stufenfluss- (GaO-I-180nm und GaO-I-185nm) und zweidimensionalem Inselwachstum (GaO-I-212nm) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Temperaturabhängigkeit und Beiträge für  $T \geq 150$  K bei allen Schichten ähnlich verläuft. Mit abnehmender Temperatur nimmt der Betrag des reduzierten chemischen Potentials leicht ab. Für tiefere Temperaturen steigt der Betrag von  $\eta$  für die Stufenflussproben wieder leicht an, wohingegen bei der Probe GaO-I-212nm eine Abnahme zu beobachten ist. Dieses unterschiedliche Verhalten ist anscheinend auf die unterschiedliche Ladungsträgerdichte bei tiefen Temperaturen zurückzuführen.

In (b) sind dicke Schichten ( $d \geq 150$  nm) mit Stufenflusswachstum und unterschiedlicher Dotierung (GaO-I-185nm und GaO-III-152nm niedrige Dotierung ( $n_{T=300\text{ K}} \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), GaO-II-195nm und GaO-II-150nm hohe Dotierung ( $n_{T=300\text{ K}} \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )) dargestellt. Die Werte und Temperaturverläufe der Proben mit niedrigerer, bzw. höherer Dotierung ähneln sich jeweils stark. Das reduzierte chemische Potential für Proben mit niedrigerer Dotierung zeigt eine geringe Temperaturabhängigkeit. Der Beitrag zum Seebeck-Koeffizienten beträgt im gesamten betrachteten Temperaturbereich  $\frac{k_{\text{B}}}{e} \cdot \eta \approx -150 \mu\text{V}/\text{K}$ . Bei den höher dotierten Proben ist hingegen eine starke Temperaturabhängigkeit zu beobachten. Beginnend bei Raumtemperatur beträgt  $\frac{k_{\text{B}}}{e} \cdot \eta \approx -100 \mu\text{V}/\text{K}$  und steigt mit abnehmender Temperatur gleichmäßig an. Bei  $T \approx 120$  K ist  $\frac{k_{\text{B}}}{e} \cdot \eta \approx 0 \mu\text{V}/\text{K}$  und steigt für tiefere Temperaturen stärker an. Damit wird gezeigt, dass die Ladungsträgerdichte zum Seebeck-Koeffizient geringer beiträgt, je höher die Ladungsträgerdichte ist. Weiterhin gibt es anscheinend eine kritische Dotierung  $N_{\text{D,C}}$ , bei der sich das Tieftemperaturverhalten stark ändert.

Dies ist auch in Abb. 6.18 (c) zu erkennen, wo bei allen Schichten mit höherer Ladungs-



trägerdichte das gleiche Temperaturverhalten zu beobachten ist. Die Probe GaO-II-53nm, mit einer deutlich geringeren Ladungsträgerdichte ( $n_{T=300\text{ K}} = 3.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), hat ein deutlich negativeres reduziertes chemisches Potential.

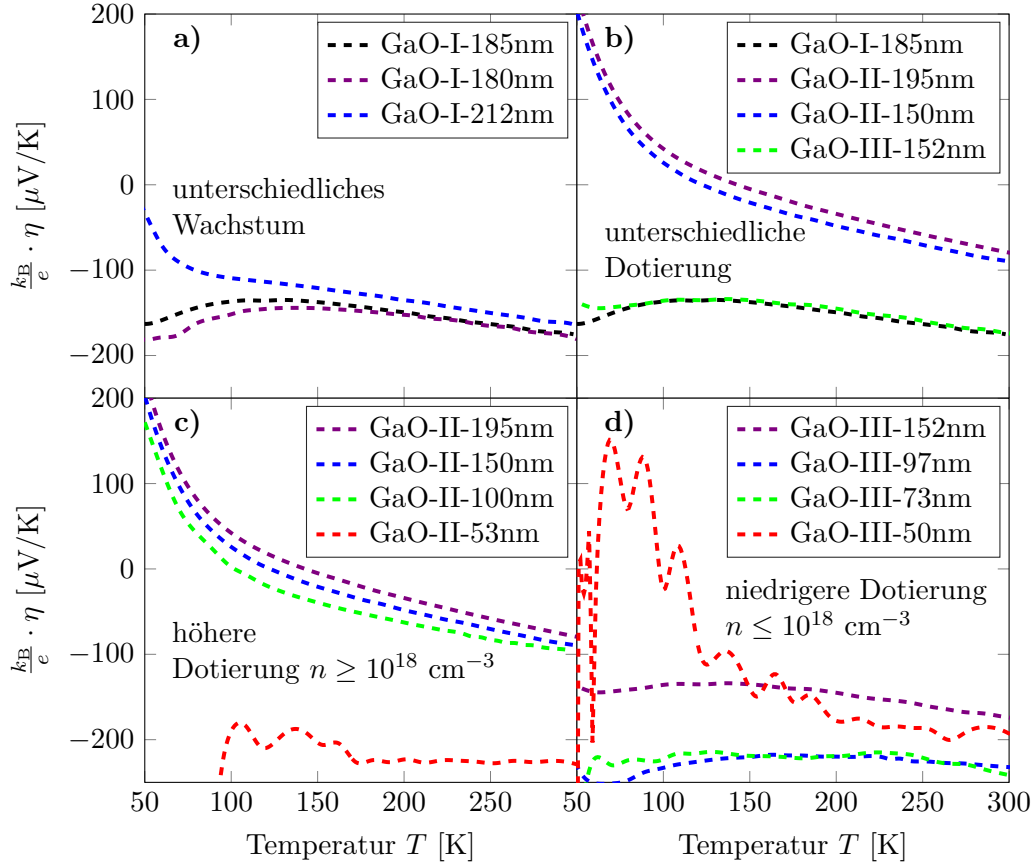


Abbildung 6.18: Reduziertes chemisches Potential  $\eta$  in  $[\mu\text{V/K}]$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  für alle in dieser Arbeit untersuchten  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten. In (a) sind dicke Schichten ( $d \geq 180 \text{ nm}$ ) mit Stufenfluss- (GaO-I-180nm und GaO-I-185nm) und zweidimensionalem Inselwachstum (GaO-I-212nm) dargestellt. In (b) sind dicke Schichten ( $d \geq 150 \text{ nm}$ ) mit Stufenflusswachstum und unterschiedlicher Dotierung (GaO-I-185nm und GaO-III-152nm niedrige Dotierung ( $n_{T=300\text{ K}} \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), GaO-II-195nm und GaO-II-150nm hohe Dotierung ( $n_{T=300\text{ K}} \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )) gezeigt. In (c) sind höher dotierte Schichten ( $n_{T=300\text{ K}} \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) mit unterschiedlicher Schichtdicke ( $d = 53 \text{ nm}$  bis  $195 \text{ nm}$ ) und in (d) niedriger dotierte Schichten ( $n_{T=300\text{ K}} \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) mit unterschiedlicher Schichtdicke ( $d = 50 \text{ nm}$  bis  $152 \text{ nm}$ ) zu sehen. Die Daten der Proben GaO-II-53nm und GaO-III-50nm in (c) und (d) wurden, aufgrund der erhöhten Unsicherheit der Messdaten, unterhalb einer kritischen Temperatur grau dargestellt.



Für die niedriger dotierten Proben in (d) ist wiederum die gleiche Temperaturabhängigkeit zu beobachten, wie sie auch schon in (a) und (b) zu erkennen war. Es fällt jedoch auf, dass die Werte für die Proben GaO-III-97nm und GaO-III-73nm deutlich negativer sind, was auf die geringere Ladungsträgerdichte ( $n_{T=300\text{ K}} = (2.8 \pm 0.2) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) zurückzuführen ist.

Der Vergleich aller ermittelten Beiträge der Ladungsträgerdichte zum Seebeck-Koeffizienten zeigt, dass bei Raumtemperatur ein Unterschied von  $\Delta S_\eta \approx 150 \mu\text{V/K}$  durch die Unterschiede in der Ladungsträgerdichte zwischen  $n_{T=300\text{ K}} = 2.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und  $n_{T=300\text{ K}} = 1.6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  bedingt werden. Bei tieferen Temperaturen steigt diese Differenz weiter an und kann bei  $T = 50 \text{ K}$  Unterschiede im Seebeck-Koeffizienten von  $\Delta S_\eta \geq 400 \mu\text{V/K}$  erklären. Wie erwartet, wurde kein Einfluss der Schichtdicke oder Wachstumsbedingungen auf das reduzierte chemische Potential festgestellt.

### Einfluss des Streufaktors $r$

Die Beiträge des Streufaktors  $r$  sind in Abb. 6.19 (a) bis (d) als Funktion der Temperatur für die  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten gezeigt. Sie werden über die analytisch bestimmten Ausdrücke der Streuzeit berechnet.

In (a) sind dicke Schichten ( $d \geq 180 \text{ nm}$ ) mit Stufenfluss- (GaO-I-180nm und GaO-I-185nm) und zweidimensionalem Inselwachstum (GaO-I-212nm) dargestellt. Für die Schichten mit Stufenflusswachstum beträgt der Streufaktor bei Raumtemperatur  $r = -0.5$ , nimmt zu tieferen Temperaturen zunächst leicht ab und steigt für  $T \leq 160 \text{ K}$  wieder an. Bei  $T = 50 \text{ K}$  beträgt der Streufaktor  $r = 0.5$ . Der Temperaturverlauf erklärt sich, da von hohen nach tiefen Temperaturen ein Übergang von Streuung an polar optischen Phononen, über Streuung an neutralen Störstellen zu Streuung an Potentialbarrieren stattfindet.

Sowohl die Streuung an polar optischen Phononen, als auch an Potentialbarrieren ist inelastisch mit einer exponentiellen Abhängigkeit von der Energie. Aus diesem Grund ist der Streufaktor nicht konstant sondern temperaturabhängig. Der Streufaktor für Streuung an neutralen Störstellen beträgt  $r_{\text{NI}} = 0$ , wird aber durch die anderen Streumechanismen überlagert. Für die Probe GaO-I-212nm mit zweidimensionalem Inselwachstum beträgt der Streufaktor bei Raumtemperatur  $r = 0$ . Bei tieferen Temperaturen nimmt der Streufaktor ebenfalls leicht ab, steigt für  $T \leq 120 \text{ K}$  wieder an und hat bei  $T \leq 100 \text{ K}$  den gleichen Wert, wie bei den Proben mit Stufenflusswachstum. Dieses Verhalten erklärt sich dadurch, dass bei hohen Temperaturen die Streuung an Potentialbarrieren dominiert wird und diese einen höheren Streufaktor aufweist. Bei tiefen Temperaturen, wenn in allen Proben die Streuung an Potentialbarrieren dominant ist, gleichen sich die Streufaktoren an.

In (b) ist der Streufaktor für dicke Schichten ( $d \geq 150 \text{ nm}$ ) mit Stufenfluss und unterschiedlicher Dotierung (GaO-I-185nm und GaO-III-152nm niedrige Dotierung ( $n_{T=300\text{ K}} \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), GaO-II-195nm und GaO-II-150nm hohe Dotierung ( $n_{T=300\text{ K}} \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )) gezeigt. Die niedriger dotierten Proben (GaO-I-185nm und GaO-III-152nm) weisen den gleichen Temperaturverlauf auf, da hier die gleichen Streumechanismen vorliegen. Die höher dotierten Proben (GaO-II-195nm und GaO-II-150nm) haben den gleichen Raumtemperaturwert, steigen aber mit abnehmender Temperatur an, wodurch ein Unterschied von  $\Delta r = 0.6$  bei  $T = 50 \text{ K}$  im Vergleich entsteht. Der Raumtemperaturwert ist gleich, da hier bei allen Proben die Beweglichkeit durch Streuung an polaren optischen

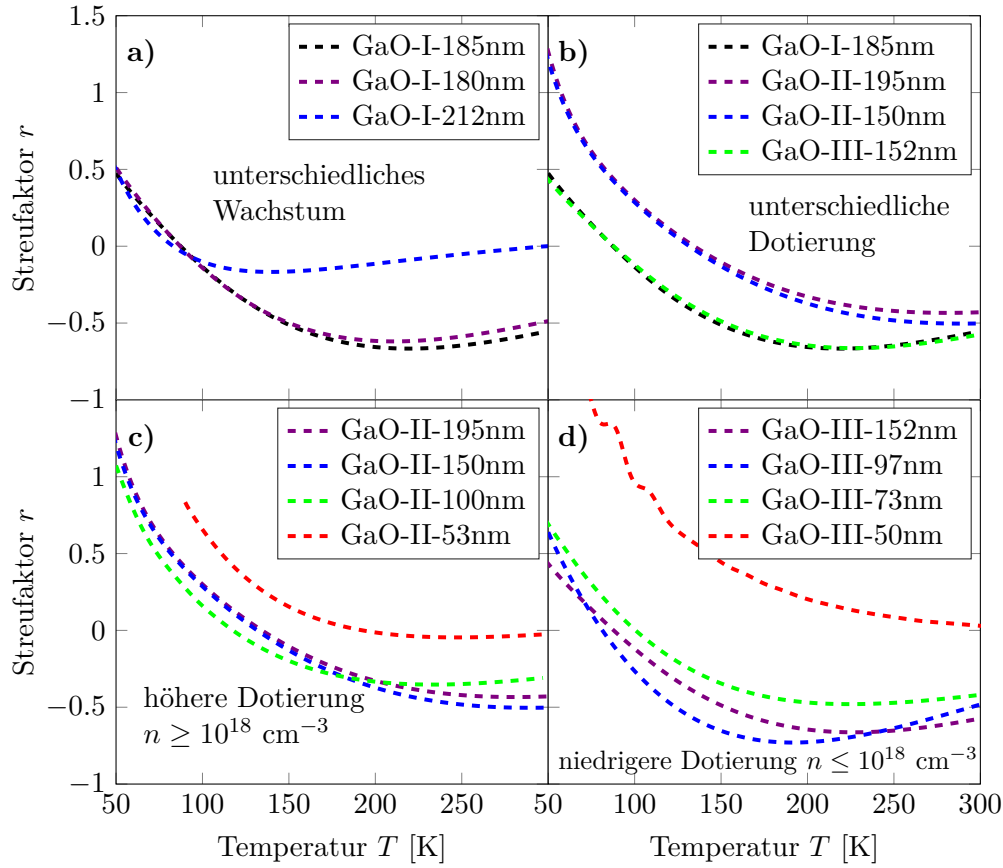


Abbildung 6.19: Streufaktor  $r$  als Funktion der Temperatur  $T$  für alle in dieser Arbeit untersuchten  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten. In (a) sind dicke Schichten ( $d \geq 180$  nm) mit Stufenfluss- (GaO-I-180nm und GaO-I-185nm) und zweidimensionalem Inselwachstum (GaO-I-212nm) dargestellt. In (b) sind dicke Schichten ( $d \geq 150$  nm) mit Stufenfluss und unterschiedlicher Dotierung (GaO-I-185nm und GaO-III-152nm niedrige Dotierung ( $n_{T=300\text{ K}} \leq 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ ), GaO-II-195nm und GaO-II-150nm hohe Dotierung ( $n_{T=300\text{ K}} \geq 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ )) gezeigt. In (c) sind höher dotierte Schichten ( $n_{T=300\text{ K}} \geq 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ ) mit unterschiedlicher Schichtdicke ( $d = 53$  nm bis 195 nm) und in (d) niedriger dotierte Schichten ( $n_{T=300\text{ K}} \leq 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ ) mit unterschiedlicher Schichtdicke ( $d = 50$  nm bis 152 nm) zu sehen.

Phononen bestimmt wird. Anders als bei den niedriger dotierten Proben, beeinflusst die Streuung an neutralen Störstellen die Beweglichkeit bei den höher dotierten Proben unterhalb von Raumtemperatur. Dies zieht eine Erhöhung des Streufaktors nach sich. Der Temperaturverlauf ist jedoch vergleichbar mit den niedriger dotierten Proben, da auch hier die Streuung an Potentialbarrieren bei tiefen Temperaturen dominant ist.

Der Streufaktor höher dotierter Schichten ( $n_{T=300\text{ K}} \geq 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ ) mit unterschiedlicher Schichtdicke ist als Funktion der Temperatur in Abb. 6.19 (c) gezeigt. Der Temperatur-

verlauf ist für alle Schichten mit  $d \geq 100$  nm gleich (GaO-II-195nm, GaO-II-150nm, GaO-II-100nm) und ist für die Abbildung (b) beschrieben. Die Probe GaO-II-53nm hat einen erhöhten Streufaktor ( $r_{T=300\text{ K}} = 0$ ) und zeigt eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit. Der Unterschied im Betrag des Streufaktors kann wieder durch die Streuung an Potentialbarrieren erklärt werden, welche bei dieser Schicht die Beweglichkeit im gesamten betrachteten Temperaturbereich beeinflusst.

In (d) sind die Streufaktoren als Funktion der Temperatur für niedriger dotierte Schichten ( $n_{T=300\text{ K}} \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) mit unterschiedlicher Schichtdicke gezeigt. Für Schichten mit  $d \leq 73$  nm ist das gleiche Temperaturverhalten und die gleichen Streufaktoren zu beobachten. In der Schicht GaO-III-50nm mit  $d = 50$  nm bestimmt Streuung an Potentialbarrieren die Beweglichkeit im untersuchten Temperaturbereich. Daher ist hier die gleiche Erhöhung des Streufaktors zu beobachten, wie in (c). Der Temperaturverlauf hat sich leicht geändert. Der Streufaktor steigt mit abnehmender Temperatur schneller an, als bei der Probe GaO-II-53nm in (c). Der Grund ist, dass der Anteil an anderen Streumechanismen (polare optische Phononen und neutrale Störstellen) deutlich geringer ist. Dies führt zu einer stärkeren Abweichung von den dickeren Schichten.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass bei der Auswertung des Streufaktors für unterschiedliche  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten gezeigt wird, dass der größte Einfluss durch Kristalldefekte hervorgerufen wird. Sobald die Streuung an Potentialbarrieren dominanter ist, steigt der Streufaktor an, was zu einer Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten führt. Außerdem wird ein Einfluss der Dotierung beobachtet. Höher dotierte Schichten zeigen unterhalb von Raumtemperatur einen zu positiven Werten verschobenen Streufaktor im Vergleich zu niedriger dotierten Schichten. Dies rührt daher, dass sich die Streumechanismen durch die Dotierung verändern und neutrale Störstellenstreuung bei den höher dotierten Proben unterhalb von Raumtemperatur einen größeren Beitrag hat. Dieser Einfluss ist im Vergleich zu der Wirkung durch planare Defekte eher gering.

### Analytische Beschreibung der thermoelektrischen Eigenschaften

Die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten, reduzierten chemischen Potentials und Streufaktors ermöglicht es, dass die experimentellen Daten durch die analytische Beschreibung erklärt werden können. Im folgenden werden die Messdaten und analytischen Ergebnisse vorgestellt. Es zeigt sich, dass die Messdaten in keinem Fall vollständig durch die Gl. (2.42)  $S_{\text{nd}} = -\frac{k_{\text{B}}}{e} \left( r + \frac{5}{2} - \eta \right)$  beschrieben werden können. Die Diskrepanz wird durch den Term  $A/T + A_0$  erklärt, wobei  $A$  und  $A_0$  freie Fitparameter sind. Dieser Term soll zeigen, ob der Unterschied durch den Phonon-Drag Effekt erklärt werden kann, welcher bei hohen Temperaturen eine  $1/T$  Abhängigkeit aufweist. Die Ergebnisse der erhaltenen Phonon-Drag-Terme werden im Anschluss vorgestellt.

### Ergebnisse für dicke Schichten mit unterschiedlichem Wachstum

In Abb. 6.20 sind die experimentellen Seebeck-Koeffizienten, berechneten Fit-Kurven  $S_{\text{nd}}$  und um den Term  $A/T + A_0$  erweiterte Fit-Funktionen als Funktion der Temperatur  $T$  der Proben GaO-I-180nm (a), GaO-I-185nm (b) und GaO-I-212nm (c) gezeigt. Es ist zu erkennen, dass der elektrische Anteil  $S_{\text{nd}}$  (gestrichelte Linie) die Messdaten höchstens in der

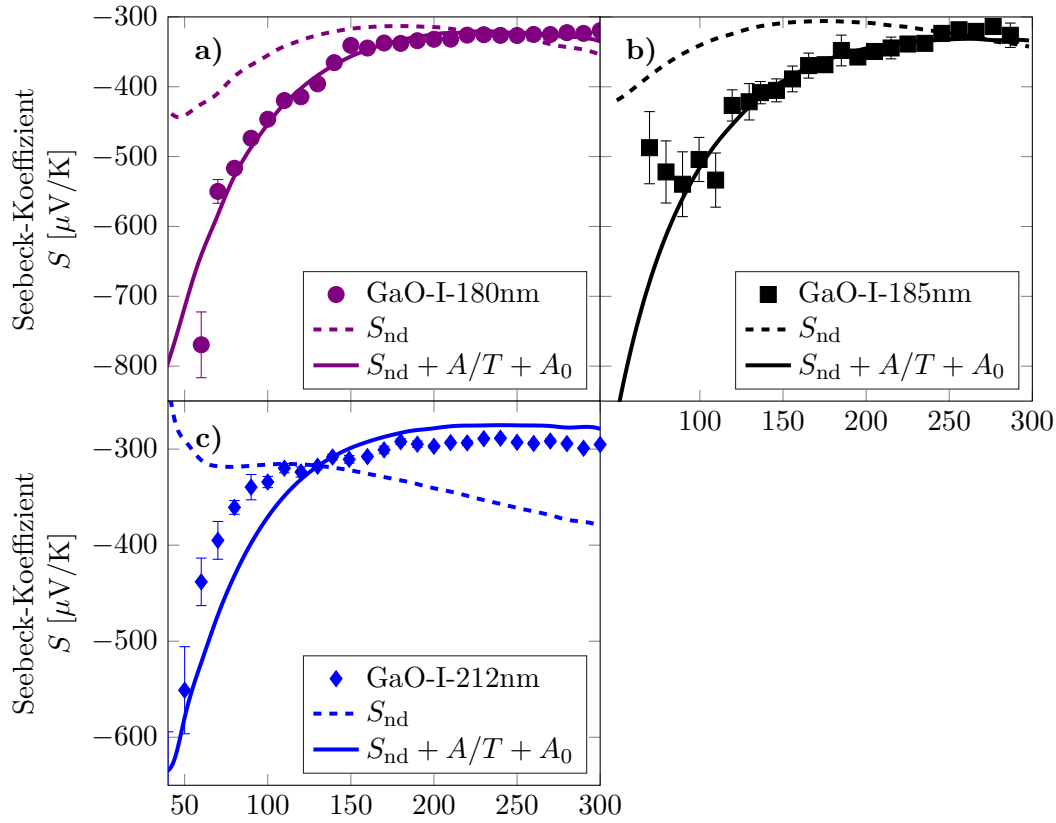


Abbildung 6.20: **Dicke Schichten mit unterschiedlichem Wachstum.** Seebeck-Koeffizient  $S$  (Punkte), nach Gl. (2.42) berechnete Fit-Kurve  $S_{\text{nd}}$  (gestrichelt) und um den Term  $A/T + A_0$  erweiterte Fit-Funktion (durchgezogen) als Funktion der Temperatur  $T$  für dicke  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten ( $d \geq 180$  nm) mit Stufenfluss- (GaO-I-180nm (a) und GaO-I-185nm (b)) und zweidimensionalem Inselwachstum (GaO-I-212nm (c)).

Nähe von Raumtemperatur erklärt. Für tiefe Temperaturen zeigt die gestrichelte Funktion eine andere Temperaturabhängigkeit und eine deutlich kleinere Änderung des Seebeck-Koeffizient, verglichen mit den Messdaten. Der elektrische Anteil der Probe GaO-I-212nm zeigt einen anderen Temperaturverlauf als bei den anderen beiden Schichten, was auf die veränderte Temperaturabhängigkeit des reduzierten chemischen Potentials in dieser Probe zurückzuführen ist. Die Erweiterung um den Term  $A/T + A_0$  sorgt in allen Fällen für eine gute Beschreibung der Messdaten im Rahmen ihrer Unsicherheiten.

### Ergebnisse für dicke Schichten mit unterschiedlicher Dotierung

Die experimentellen Seebeck-Koeffizienten, berechneten Fit-Kurven  $S_{\text{nd}}$  und um den Term  $A/T + A_0$  erweiterte Fit-Funktionen als Funktion der Temperatur für dicke  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten mit unterschiedlicher Dotierung sind in Abb. 6.21 gezeigt. In (a) und (d) sind Proben mit niedrigerer Dotierung ( $n_{T=300\text{ K}} \leq 10^{18}$ ) und in (b) und (c) Proben

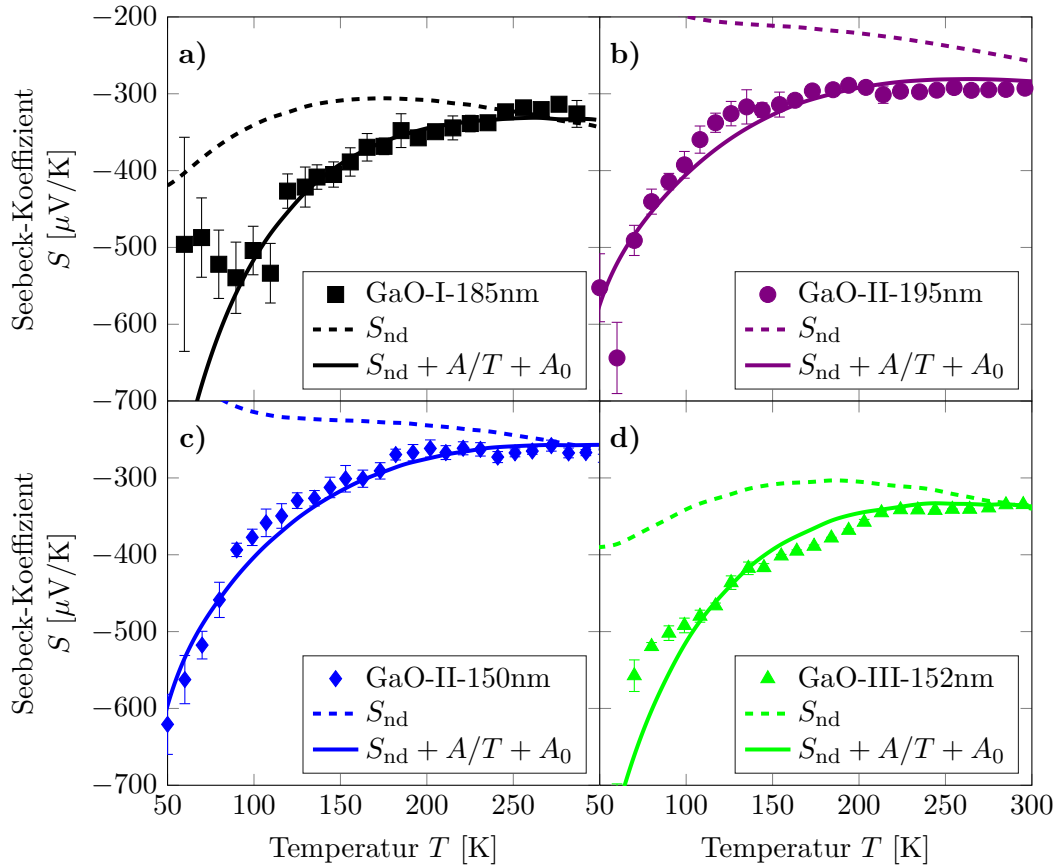


Abbildung 6.21: **Dicke Schichten mit unterschiedlicher Dotierung.** Seebeck-Koeffizient  $S$  (Punkte), nach Gl. (2.42) berechnete Fit-Kurve  $S_{\text{nd}}$  (gestrichelt) und um den Term  $A/T + A_0$  erweiterte Fit-Funktion (durchgezogen) als Funktion der Temperatur  $T$  für dicke  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten ( $d \geq 150$  nm) mit unterschiedlicher Dotierung ((a) und (d)  $n_{T=300\text{ K}} \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , (b) und (c)  $n_{T=300\text{ K}} \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ).

mit höherer Dotierung ( $n_{T=300\text{ K}} \geq 10^{18}$ ) gezeigt. Auffallend ist, dass sich die Temperaturverläufe und Beträge der elektrischen Anteile  $S_{\text{nd}}$  der höher dotierten Proben von den niedriger dotierten Proben unterscheiden. Dies ist zum Teil auf die durch die Änderung der Streuprozesse veränderten Streuparameter  $r$  zurückzuführen. Den größeren Einfluss, welcher vor allem bei tiefen Temperaturen  $T \leq 150$  K dominant wird, ist durch die Änderung des reduzierten chemischen Potentials  $\eta$  gegeben. Die Erweiterung um den Term  $A/T + A_0$  sorgt bei allen Schichten für gute theoretische Kurven, welche die Messwerte reproduzieren.

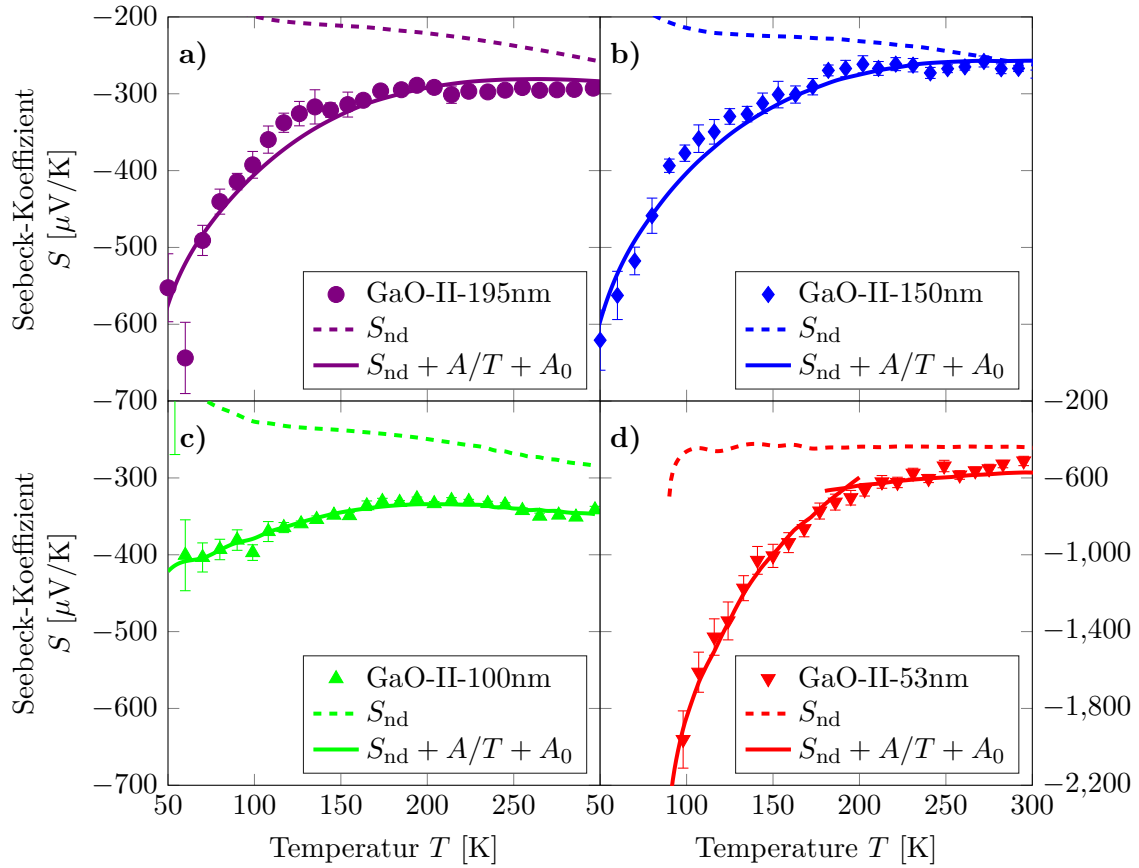


Abbildung 6.22: **Höher dotierte Schichten** ( $n \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Seebeck-Koeffizient  $S$  (Punkte), nach Gl. (2.42) berechnete Fit-Kurve  $S_{\text{nd}}$  (gestrichelt) und um den Term  $A/T + A_0$  erweiterte Fit-Funktion (durchgezogen) als Funktion der Temperatur  $T$  für unterschiedlich dicke ((a)  $d = 195 \text{ nm}$ , (b)  $d = 150 \text{ nm}$ , (c)  $d = 100 \text{ nm}$ , (d)  $d = 53 \text{ nm}$ ), höher dotierte ( $n_{T=300 \text{ K}} \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten.

### Ergebnisse für höher dotierte Schichten unterschiedlicher Dicke

In Abb. 6.22 sind die Ergebnisse für die höher dotierten Schichten mit unterschiedlicher Schichtdicke gezeigt. Dargestellt sind die experimentellen Seebeck-Koeffizienten, berechneten Fit-Kurven  $S_{\text{nd}}$  und um den Term  $A/T + A_0$  erweiterte Fit-Funktionen als Funktion der Temperatur für die Proben GaO-II-195nm, GaO-II-150nm, GaO-II-100nm und GaO-II-53nm. Die elektrischen Anteile sind bei den Schichten in (a) bis (c) vergleichbar. Die dünnste Schicht in (d) zeigt ein nahezu konstantes  $S_{\text{nd}}$ , da sich die Einflüsse des reduzierten chemischen Potentials und Streufaktors ausgleichen. Für die in (a) bis (c) gezeigten Schichten, mit Schichtdicken von  $d = 100$  bis  $195 \text{ nm}$ , führt die Erweiterung um den Term  $A/T + A_0$  mit konstantem  $A$  zu theoretischen Kurven, welche die Messwerte reproduzieren. Für die in (d) gezeigte dünnste Schicht mit  $d = 53 \text{ nm}$  wird  $A$  in Abhängigkeit von der

Temperatur variiert, um die Messdaten gut zu reproduzieren. Es wird ein Bereich hoher Temperaturen ( $T \geq 170$  K) und tiefer Temperaturen ( $T \leq 170$  K) unterschieden.

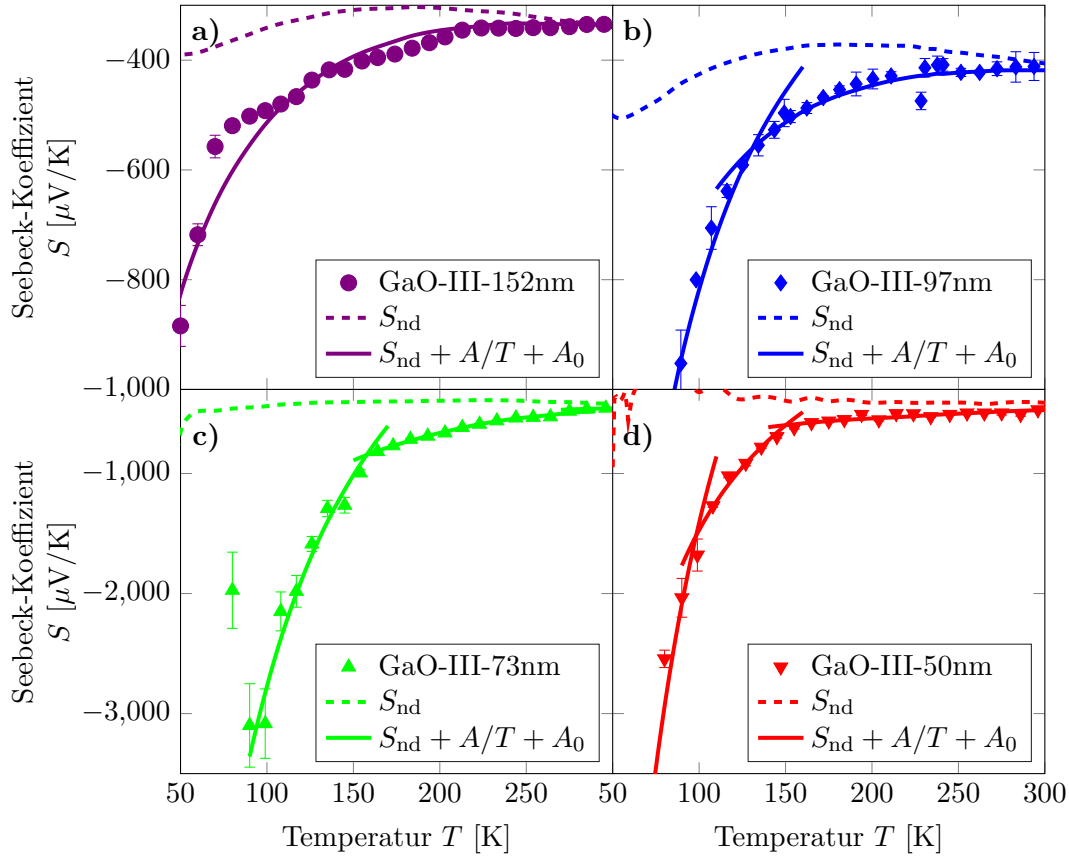


Abbildung 6.23: **Niedriger dotierte Schichten** ( $n \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Seebeck-Koeffizient  $S$  (Punkte), nach Gl. (2.42) berechnete Fit-Kurve  $S_{\text{nd}}$  (gestrichelt) und um den Term  $A/T + A_0$  erweiterte Fit-Funktion (durchgezogen) als Funktion der Temperatur  $T$  für unterschiedlich dicke ((a)  $d = 152$  nm, (b)  $d = 97$  nm, (c)  $d = 73$  nm, (d)  $d = 50$  nm), niedriger dotierte ( $n_{T=300 \text{ K}} \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten.

### Ergebnisse für niedriger dotierte Schichten unterschiedlicher Dicke

Die experimentellen Seebeck-Koeffizienten, berechneten Fit-Kurven  $S_{\text{nd}}$  und um den Term  $A/T + A_0$  erweiterte Fit-Funktionen als Funktion der Temperatur für unterschiedlich dicke  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten mit vergleichsweise niedrigerer Dotierung sind in Abbildung 6.23 gezeigt. Dargestellt sind die Proben GaO-III-152nm, GaO-III-97nm, GaO-III-73nm und GaO-III-50nm. Für die dickeren Proben mit  $d \geq 97$  nm ((a) und (b)) werden vergleichbare elektrische Anteile zum Seebeck-Koeffizient ermittelt. Im Vergleich ist dieser Anteil bei den dünneren Proben mit  $d \leq 73$  nm ((c) und (d)) betragsmäßig größer und annähernd konstant über den gesamten Temperaturbereich. Dies rührt vor allem von einem höheren



Streuparameter her. Die Erweiterung der Fit-Funktion um den Term  $A/T + A_0$  führt wiederum zu einer guten Beschreibung der experimentellen Daten durch die angewendeten Modelle. Dabei wird der Parameter  $A$  für die Schichten mit  $d \leq 97$  nm mit der Temperatur variiert um die Messdaten zu reproduzieren. Es wird wiederum in einem Bereich hoher ( $T \geq 150$  K) und tiefer ( $T \leq 150$  K) Temperaturen unterschieden. Für die dünnste Schicht GaO-III-50nm wird zudem ein Tiefsttemperaturbereich bei  $T \leq 110$  K betrachtet.

### Phonon-Drag-Effekt in dünnen homoepitaktischen $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten

Die ermittelten  $A/T + A_0$  Phonon-Drag Terme als Funktion der Temperatur für alle in dieser Arbeit untersuchten  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten sind in Abb. 6.24 gezeigt. In (a) sind die Ergebnisse für dicke Schichten mit Stufenflusswachstum (SF, GaO-I-180nm und GaO-I-185nm) und zweidimensionalem Inselwachstum (2D, GaO-I-212nm) gezeigt. Die Ergebnisse weisen eine gewisse Varianz auf, was hier im Allgemeinen der Anzahl der Fits und Näherungen in der analytischen Beschreibung der experimentellen Daten geschuldet ist. Bei tiefen Temperaturen  $T \approx 50$  K liegt der Anteil des Phonon-Drag-Effekts bei allen Schichten in der gleichen Größenordnung  $S_{PD,T=50\text{ K}} = (-375 \pm 75) \mu\text{V/K}$  und ist damit deutlich kleiner als der im Volumenmaterial beobachtete Effekt ( $S_{PD,T=50\text{ K}} \approx -700 \mu\text{V/K}$ ). Bei Raumtemperatur sinkt der Wert für die Proben mit Stufenflusswachstum auf  $S_{PD,T=300\text{ K}} \approx 0 \mu\text{V/K}$  ab, im Volumenmaterial beträgt er hier noch etwa  $S_{PD,T=300\text{ K}} \approx -100 \mu\text{V/K}$ . Für die Probe mit zweidimensionalem Inselwachstum GaO-I-212nm wird der Phonon-Drag Anteil für  $T \geq 130$  K positiv, was auf einen mangelhaften Fit des elektrischen Anteils des Seebeck-Koeffizienten zurückzuführen ist. Dies wiederum ist durch die vergleichsweise schlechte analytische Beschreibung der Beweglichkeit (Abb. 6.10) zu erklären.

In Abb. 6.24 (b) sind die Ergebnisse für dicke Schichten mit Stufenflusswachstum und unterschiedlicher Dotierung dargestellt. Es ist erkennbar, dass unabhängig für alle Schichten ein vergleichbarer Phonon-Drag Anteil bestimmt wurde. Damit werden die Mess- und Auswertungsmethoden für die Untersuchung der elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften in ihrer Reproduzierbarkeit und Systematik als zuverlässig angesehen.

In (c) sind die Phonon-Drag Anteile für unterschiedlich dicke Schichten mit vergleichsweise höherer Dotierung dargestellt. Die Schichten mit  $d \geq 100$  nm (GaO-II-195nm, GaO-II-150nm, GaO-II-100nm) zeigen vergleichbare Phonon-Drag Anteile, wie sie auch zuvor zu beobachten waren. Das Ergebnis für die dünnste Schicht mit  $d = 53$  nm (GaO-II-53nm) weist deutlich höhere Beträge auf und hat bei  $T = 100$  K einen Anteil von  $S_{PD,T=100\text{ K}} \approx -1.4$  mV/K. Der Phonon-Drag-Parameter  $A$  muss für diese Schicht temperaturabhängig für hohe ( $T \geq 170$  K) und tiefe ( $T \leq 170$  K) Temperaturen betrachtet werden um die Messdaten zu reproduzieren. Das ist als Hinweis zu verstehen, dass der Phonon-Drag-Effekt schichtdickenabhängig ist und bei dünnen Schichten zusätzlich eine Temperaturabhängigkeit aufweist.

In Abb. 6.24 (d) sind die Phonon-Drag Terme für unterschiedlich dicke Schichten mit vergleichsweise niedrigerer Dotierung abgebildet. Hier ist, wie in (c), zu beobachten, dass die dickste Schicht mit  $d = 152$  nm (GaO-III-152nm) einen zu anderen dicken Schichten ( $d \geq 100$  nm) vergleichbaren Phonon-Drag-Anteil aufweist. Die dünneren Schichten mit  $d \leq 97$  nm weisen eine Temperatur- und Schichtdickenabhängigkeit des Phonon-Drag-Parameters  $A$  auf, welcher mit abnehmender Schichtdicke und Temperatur zunimmt. Bei



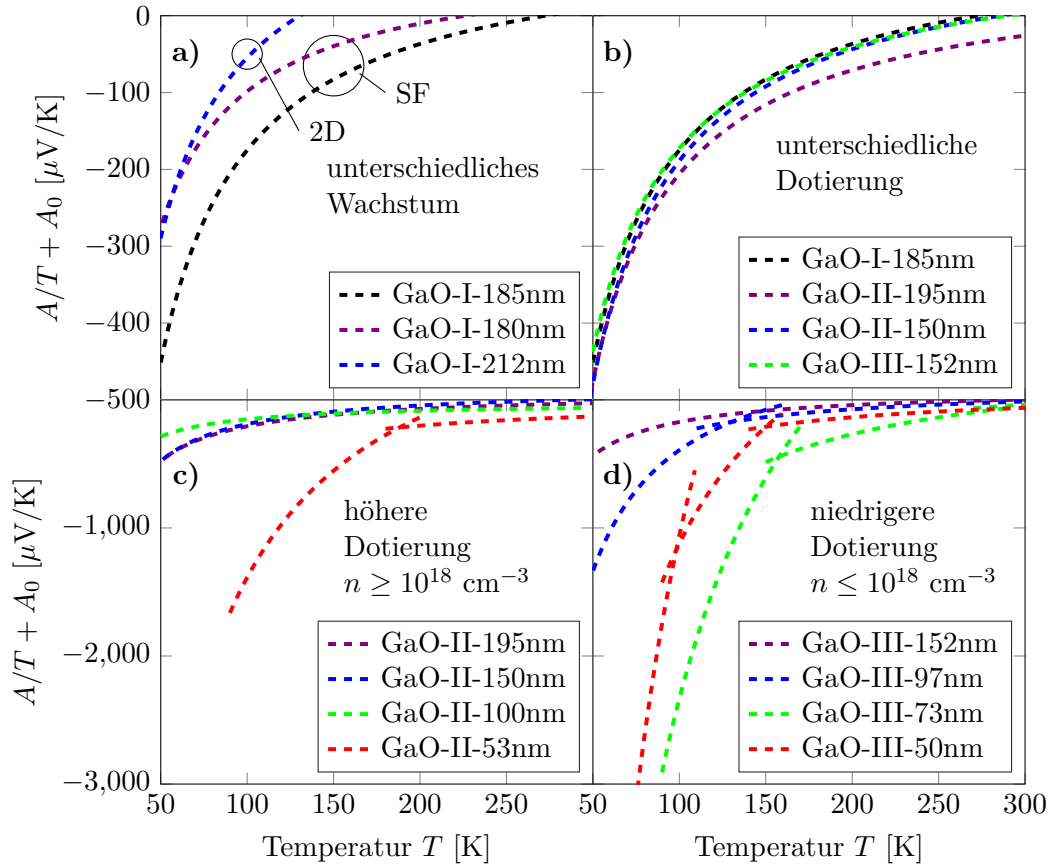


Abbildung 6.24: Erweiterter Term  $A/T + A_0$  als Funktion der Temperatur  $T$  für alle in dieser Arbeit untersuchten  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten. In a) sind dicke Schichten ( $d \geq 180 \text{ nm}$ ) mit Stufenfluss- (SF, GaO-I-180nm und GaO-I-185nm) und zweidimensionalem Inselwachstum (2D, GaO-I-212nm) dargestellt. In b) sind dicke Schichten ( $d \geq 150 \text{ nm}$ ) mit Stufenfluss und unterschiedlicher Dotierung (GaO-I-185nm und GaO-III-152nm niedrige Dotierung ( $n_{T=300 \text{ K}} \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), GaO-II-195nm und GaO-II-150nm hohe Dotierung ( $n_{T=300 \text{ K}} \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )) gezeigt. In c) sind höher dotierte Schichten ( $n_{T=300 \text{ K}} \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) mit unterschiedlicher Schichtdicke ( $d = 53 \text{ nm}$  bis  $195 \text{ nm}$ ) und in d) niedriger dotierte Schichten ( $n_{T=300 \text{ K}} \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) mit unterschiedlicher Schichtdicke ( $d = 50 \text{ nm}$  bis  $152 \text{ nm}$ ) zu sehen.

100 K betragen die erhöhten Phonon-Drag-Beiträge zum Seebeck-Koeffizient  $S_{\text{PD}, T=100 \text{ K}} \approx -0.4, -2.3$  und  $-1.1 \text{ mV}$  für die  $d = 97, 73$  und  $50 \text{ nm}$  Schichten.

In dem hier betrachteten Temperaturbereich wird der Phonon-Drag-Effekt durch die Streuung der Phononen bestimmt. Erfahren die Phononen viele Streuereignisse, so verringert sich ihr Impuls und es kann weniger Energie an die Elektronen übertragen werden. Die erhaltenen Messergebnisse führen zu dem Schluss, dass der Phononen-Transport in dünnen  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten mit  $d < 100 \text{ nm}$  weniger Streuung erfährt. Dies scheint mit der

Schichtdicke zu korrelieren und auch das Wachstum scheint einen Einfluss zu haben. Je dünner die Schicht, desto größer der Phonon-Drag-Effekt, was weniger Phonon-Streuung impliziert.

Die Schichten GaO-II-53nm in (c) und GaO-III-50nm in (d) weichen von dieser Beobachtung ab, da hier ein erhöhte Dotierung bzw. raues Stufenflusswachstum vorliegen und gezeigt wurde, dass Defekte im Material vorhanden sind, welche nicht nur die Ladungsträgbeweglichkeit sondern auch den Phononen-Transport behindern, wodurch der Phonon-Drag-Effekt schwächer ausgeprägt ist. Weiterhin ist zu bemerken, dass sich durch die Abnahme der Schichtdicke das Oberfläche-(bzw. Grenzfläche)-zu-Volumen-Verhältnis ändert. Der verhältnismäßig größere Anteil der Grenzflächen sorgt für einen erhöhten Beitrag an Grenzflächen-Streuung. Dies scheint hier aber keinen dominanten Einfluss auf den Phononen-Transport bzw. den Phonon-Drag-Effekt zu haben.

### **Fazit zu dem Zusammenhang der elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften**

Der Zusammenhang der thermoelektrischen Eigenschaften mit den elektrischen Eigenschaften wird bei allen in dieser Arbeit untersuchten  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten analysiert. Es wird gezeigt, dass sich der Seebeck-Koeffizient aus einem elektrischen bzw. Thermodiffusions-Anteil und einen Phonon-Drag Anteil zusammensetzt. Der elektrische Anteil hängt zum einen von der relativen Lage des Fermi-Niveaus ab, was einen direkten Einfluss auf die Ladungsträgerdichte hat. Zum anderen wird der Beitrag des elektrischen Anteils durch den Streumechanismus bestimmt, welcher die Beweglichkeit der Ladungsträger begrenzt.

Bei allen untersuchten Schichten hat der berechnete elektrische Anteil des Seebeck-Koeffizienten die Messergebnisse bei Raumtemperatur erklärt. Bei tieferen Temperaturen werden Abweichungen bestimmt, welche sich durch die Funktion  $A/T + A_0$  erklären lassen. Diese Funktion beschreibt den Anteil des Phonon-Drag-Effekts. Für dicke Schichten mit  $d \geq 100$  nm wird unabhängig von den Wachstumsbedingungen und der Dotierung kein Unterschied im Beitrag des Phonon-Drag-Effekts festgestellt.

Für dünnere Schichten wird eine erhebliche Zunahme des Phonon-Drag Anteils ermittelt und mit einer erhöhten mittleren freien Weglänge der Phononen in den dünneren Schichten erklärt. Durch die Zunahme an Defekten bei noch dünneren Schichten ist wiederum eine Abnahme des Phonon-Drag-Effekts beobachtet. Auch dies lässt sich durch die Änderung der mittleren freien Weglänge der Phononen, durch Streuung an den Defekten, erklären.

## 7 Elektrische, thermoelektrische und thermische Eigenschaften von $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Einkristallen

Dieses Kapitel stellt die experimentellen Ergebnisse für die elektrischen, thermoelektrischen und thermischen Eigenschaften von elektrisch leitfähigem  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  dar. Weiterhin werden theoretische Modelle angewandt, um die Ladungsträgerbeweglichkeit, den Seebeck-Koeffizienten, die mittlere freie Weglänge der Phononen und die spezifische Wärmekapazität zu beschreiben.

### 7.1 Elektrische Eigenschaften von $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Einkristallen

$\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  stellt ein interessantes Material im Bereich der leitfähigen Oxide dar. Da es sich um ein ternäres Material handelt, erlaubt es mehr Möglichkeiten in Hinblick auf Dotierung für gezielte elektrische oder optische Anwendungen. Durch die Spinellstruktur kann es weiterhin als Substratmaterial für eisenhaltige Spinelle dienen, welche im Bereich der Spin-Elektronik Verwendung finden könnten.

Das in dieser Arbeit zu untersuchende Material wurde von Dr. Zbigniew Galazka am Leibniz-Institut für Kristallzüchtung in Berlin mittels der *vertical gradient freeze* Methode hergestellt und kristallographisch charakterisiert [29]. Die optische Bandlücke wurde zu  $E_G = 4.6$  eV bestimmt. Die elektrischen Eigenschaften für einkristallines Volumenmaterial sind noch nicht ausgiebig untersucht worden. So wurde in  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Keramiken eine niedrige elektrische Leitfähigkeit von  $\sigma_{\text{ZnGa}_2\text{O}_4, \text{Keramik}} \approx 30$  S/cm [65] bestimmt. In  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Volumenkristallen ist bei Raumtemperatur hingegen eine hohe elektrische Leitfähigkeiten zwischen 50 und 500 S/cm gemessen [29] worden.

Für die Messung der elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften wird eine thermoelektrische Messplattform auf dem  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Einkristall hergestellt. Die Herstellungsmethode und die verwendeten Materialien können, nach vorherigen Tests, von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  übernommen werden. Um die Qualität der Ohmschen- und Schottky-Kontakte zu charakterisieren, werden Zwei-Punkt-Messungen bei Raumtemperatur zwischen verschiedenen Konfigurationskonfigurationen durchgeführt. Ein exemplarisches Beispiel einer solchen Messung für Ohmsch-Ohmsch-, Schottky-Schottky- und Schottky-Ohmsch-Konfigurationen ist in Abb. 7.1 gezeigt. Für die Schottky-Schottky- und Schottky-Ohmsch-Konfigurationen zeigen die Kennlinien das erwartete Verhalten für Schottky-Dioden in Sperrrichtung (negative Spannungen), als auch Durchlassrichtung (positive Spannungen). Der dynamische Widerstand in beiden Konfigurationen beträgt bei allen Spannungen  $R_{\text{dyn.,Sch.}} \geq 1000 \Omega$ . Eine exemplarische  $U$ - $I$ -Kennlinie zwischen zwei Ohmschen Kontakten ist im Inset von Abb. 7.1 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass durch die Kontaktierung mit Aluminium-Bonddraht ein

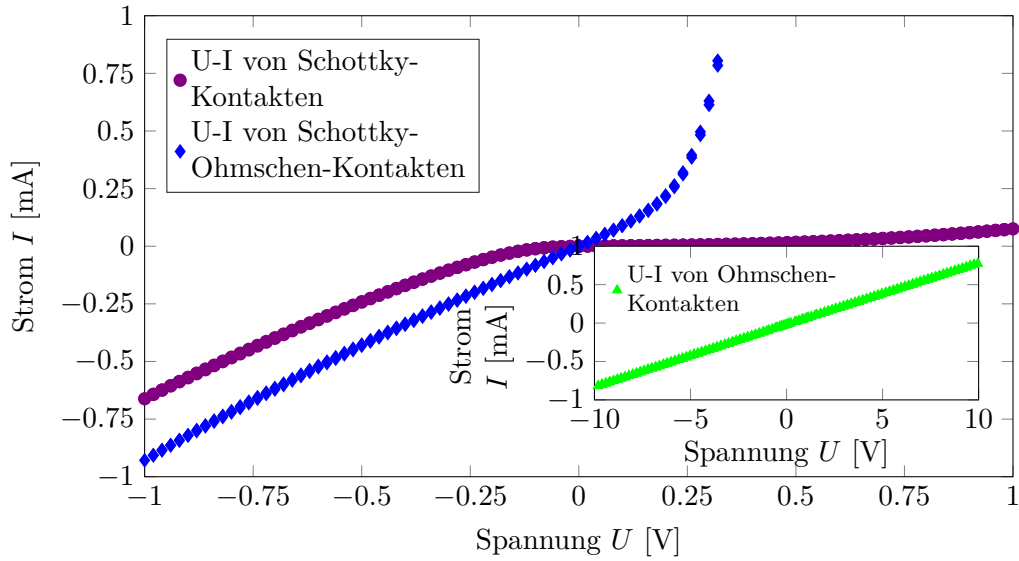


Abbildung 7.1: Exemplarische  $I$ - $U$ -Kennlinien zwischen verschiedenen Kontaktarten an  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Volumenkristallen. Es handelt sich hier um Zwei-Punkt-Messungen, bei Raumtemperatur, zwischen zwei Schottky-Kontakten, Schottky-Ohmschen-Kontakten und zwei Ohmschen-Kontakten (Inset). Der Widerstand der Ohmschen-Kontaktkonfiguration beträgt  $R_{\text{Ohm.}} \approx 12 \, \Omega$ , während der dynamische Widerstand der Schottky-Kontaktkonfigurationen in Sperrrichtung wenigstens zwei Größenordnungen,  $R_{\text{dyn.,Sch.}} \geq 1000 \, \Omega$ , größer ist.

guter ohmscher Kontakt zum Material hergestellt wurde. Der ermittelte Widerstand beträgt  $R_{\text{Ohm.}} \approx 12 \, \Omega$  und ist damit zwei Größenordnungen geringer als die der Schottky-Konfigurationen. Daraus wird eine gute elektrische Isolierung der Metalleiterbahnen zum  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  geschlossen.

In Abb. 7.2 sind die Ergebnisse der Messung der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  (a), Hall-Ladungsträgerdichte  $n$  (b) und Beweglichkeit  $\mu$  (c) gezeigt. Die elektrische Leitfähigkeit zeigt halbleitendes Verhalten. Der Raumtemperaturwert beträgt  $\sigma_{T=300 \text{ K}} = 285 \text{ S/m}$  und liegt damit im zuvor dokumentierten Bereich für  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Einkristalle. Bei  $T \approx 150 \pm 25 \text{ K}$  bildet sich ein Maximum in der elektrischen Leitfähigkeit mit  $\sigma_{T=300 \text{ K}} = 315 \text{ S/m}$ . Zu tieferen Temperaturen nimmt die elektrische Leitfähigkeit wieder leicht ab. Vergleicht man die elektrische Leitfähigkeit mit der von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Volumenmaterial, so ist sie eine Größenordnung größer und zeigt eine schwache Temperaturabhängigkeit.

Die Hall-Ladungsträgerdichte als Funktion der Temperatur ist in (b) dargestellt. Zusätzlich wird ein linearer Fit gezeigt, welcher die geringe Temperaturabhängigkeit verdeutlicht. Für den gesamten betrachteten Temperaturbereich befindet sich die Hall-Ladungsträgerdichte bei  $n = 3.1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Die effektive Masse von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  wurde in verschiedenen theoretischen Arbeiten zu  $m^* = 0.22$  bis  $0.66 m_e$  bestimmt [85–87, 89]. Diese Spannweite erlaubt keine zuverlässige Auswertung der Hall-Ladungsträgerdichte zur Bestimmung der Aktivie-

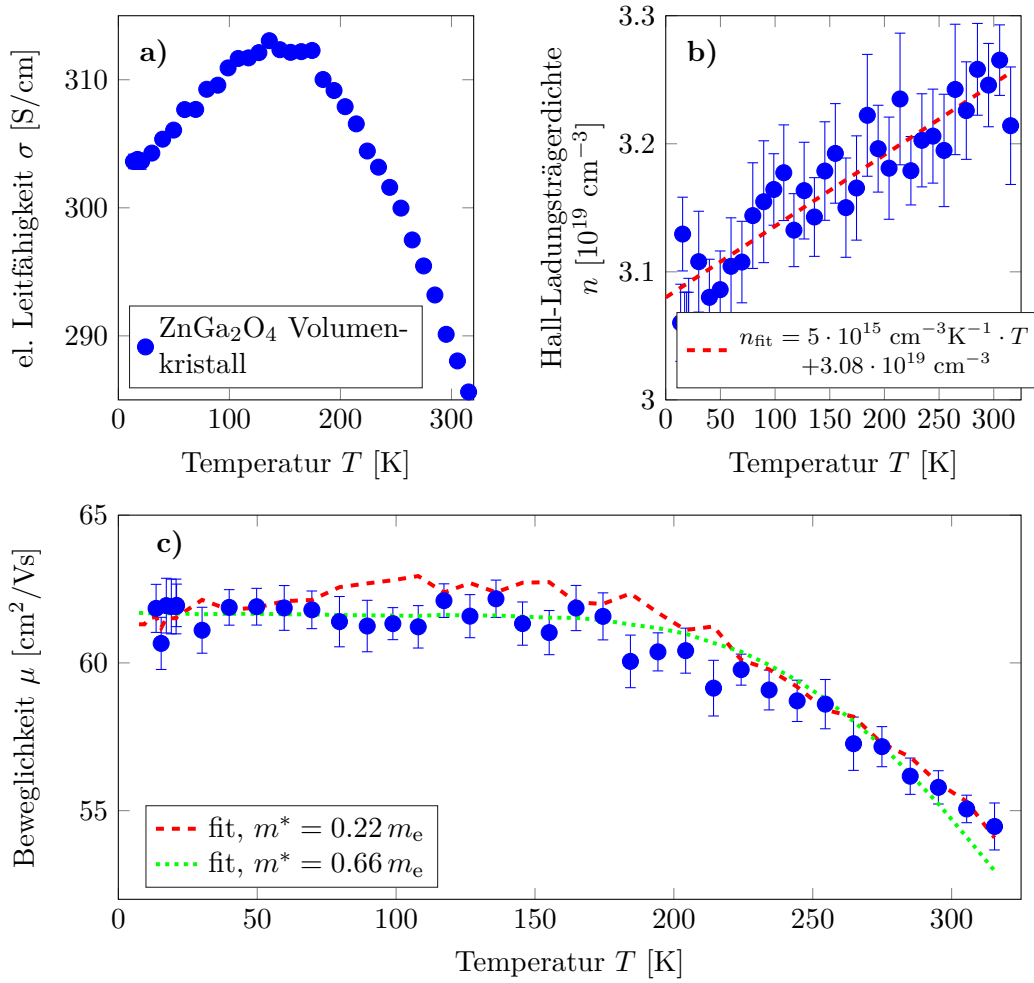


Abbildung 7.2: Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  (a), Hall-Ladungsträgerdichte  $n$  (b) und Beweglichkeit  $\mu$  (c) als Funktion der Temperatur  $T$  von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Volumenkristallen. In (b) repräsentiert die gestrichelte Linie einen einfachen linearen Fit. Es ist zu erkennen, dass die Änderung der Ladungsträgerdichte im betrachteten Temperaturbereich um eine Größenordnung geringer ist, als der Betrag der Hall-Ladungsträgerdichte. In (c) sind zusätzlich die berechneten Fitfunktionen für effektive Massen von  $m^* = 0.22 m_e$  (gestrichelt) und  $m^* = 0.66 m_e$  (gepunktet) gezeigt. Die Fitfunktionen berücksichtigen die Streuung an polaren optischen Phononen nach Gl. (2.21) und ionisierte Störstellenstreuung nach Gl. (2.25).

rungsenergie.

Die Ergebnisse der Hall-Ladungsträgerdichte legen die Vermutung nahe, dass es sich bei ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> um einen entarteten Halbleiter handelt. Um dies weiter zu diskutieren, wird zunächst das Mott-Kriterium für ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> berechnet. Nach  $n_c = \left( \frac{m^* e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_s\hbar^2} \right)^3$  bestimmt man

die kritische Ladungsträgerdichte, bei welcher der Übergang von nicht-entartetem zum entartetem Zustand stattfindet. Verwendet man  $\epsilon_s = 9.88$ , was für Zn<sub>0.99</sub>Cu<sub>0.01</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bestimmt wurde [30], so erhält man  $n_c(m^* = 0.22 \cdot m_e) = 1.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  bis  $n_c(m^* = 0.66 \cdot m_e) = 3.1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Diese Werte liegen unterhalb der bestimmten Hall-Ladungsträgerdichte.

Weiterhin kann die Lage des Fermi-Niveaus berechnet werden. Die Ergebnisse für die Grenzwerte der effektiven Masse sind in [7.3] (a) dargestellt. Es ist erkennbar, dass für alle betrachteten Fälle das Fermi-Niveau bei allen Temperaturen über dem Leitungsbandminimum liegt. Sowohl das Mott-Kriterium, als auch die Lage des Fermi-Niveaus bestätigen, dass ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ein entarteter Halbleiter ist.

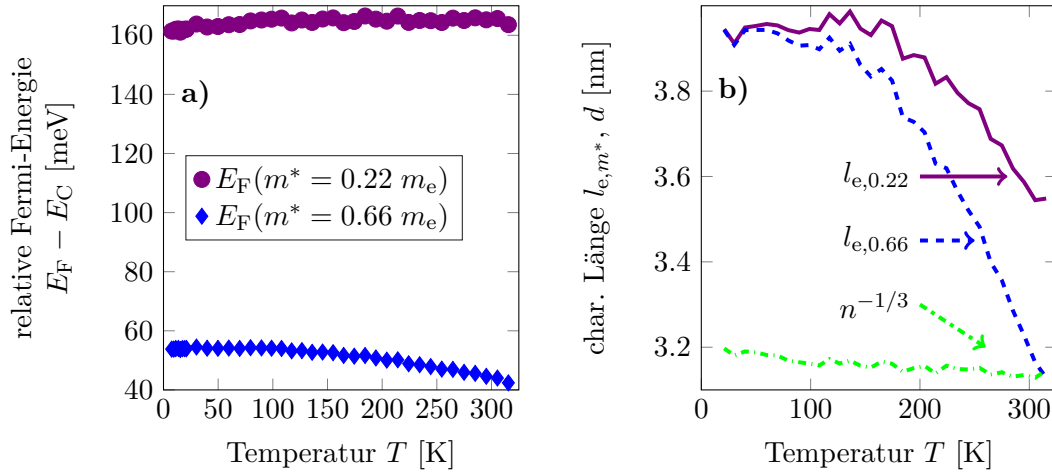


Abbildung 7.3: Relative Fermi-Energie  $E_F - E_C$  (a) und charakteristische Längen  $l_{e,m^*}$ ,  $d$  (b) als Funktion der Temperatur  $T$  für ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Die relative Fermi-Energie in (a) und die mittlere freie Weglänge  $l_{e,m^*}$  in (b) sind für effektive Massen von  $m^* = 0.22 m_e$  und  $m^* = 0.66 m_e$  dargestellt. Die grüne gestrichelte Linie in (b) stellt den mittleren Abstand von einfach ionisierten Donatoren  $n^{-1/3}$  nach einer gleichmäßigen kubischen Verteilung im Gitter dar.

Die Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abb. [7.2] (c) dargestellt. Beginnend bei Raumtemperatur liegt eine Beweglichkeit von  $\mu_{T=300 \text{ K}} = 55 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  vor, welche mit abnehmender Temperatur bis  $T \approx 150 \text{ K}$  zunimmt und für tiefere Temperaturen konstant bleibt.

Um die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit zu verstehen, werden zwei charakteristische Größen berechnet. Zum einen die mittlere freie Weglänge  $l_e$ , welche beschreibt nach welcher Distanz ein Ladungsträger im Material im Mittel streut, zum anderen der mittlere Abstand der Donatoren  $n^{-1/3}$ , bei dem von einer gleichmäßigen kubischen Verteilung einfach ionisierter Donatoren ausgegangen wird. Diese charakteristischen Längen sind in Abb. [7.3] (b) gezeigt. Dabei werden für die mittlere freie Weglänge die Grenzwerte für den Bereich der effektiven Masse verwendet. Es ist zu erkennen, dass die mittlere freie Weglänge und der mittlere Abstand der Donatoren in der gleichen Größenordnung liegen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen

durch die Streuung an ionisierten Störstellen limitiert wird.

In Abb. 7.2(c) sind zusätzlich zwei theoretische Fit-Kurven gezeigt, welche für die Grenzfälle der effektiven Masse  $m^* = 0.22$  und  $0.66 m_e$  berechnet sind. Die theoretischen Kurven berücksichtigen Streuung an polaren optischen Phononen und ionisierten Störstellen nach den Gleichungen (2.21) und (2.25). Die Fit-Funktionen beschreiben die experimentellen Daten gut. Es handelt sich dabei um eine erste einfache Analyse, da nur diese naheliegenden Streumechanismen berücksichtigt werden. Für  $m^* = 0.22 m_e$  ermittelt man somit eine mittlere polare optische Phononenenergie von  $E_{\text{POP}} = 87$  meV, eine Akzeptordichte von  $N_A = 6.7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  und einen Kompensationsgrad  $K = 70 \%$ . Für  $m^* = 0.66 m_e$  erhält man  $E_{\text{POP}} = 140$  meV,  $N_A = 6.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und  $K = 13 \%$ . Die hohen Donator und Akzeptordichten können beispielsweise durch Substitutionsdefekte entstehen. Diese treten auf, wenn im Falle von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> eine Vielzahl an Zn<sup>2+</sup> und Ga<sup>3+</sup> ihre Gitterplätze tauschen. Weiterhin sind Akzeptorzustände durch Gitterdefekte wie in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sowie Dotierung durch Sauerstoffvakanz oder Wasserstoff denkbar.

## 7.2 Thermoelektrische Eigenschaften von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Einkristallen

Ähnlich wie bei  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gilt es, die thermoelektrischen Eigenschaften von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zu untersuchen. Da sich die thermoelektrische Messplattform auf das ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> übertragen lässt, wird für die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten die gleiche Methode wie bei den dünnen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten und Volumenmaterial verwendet.

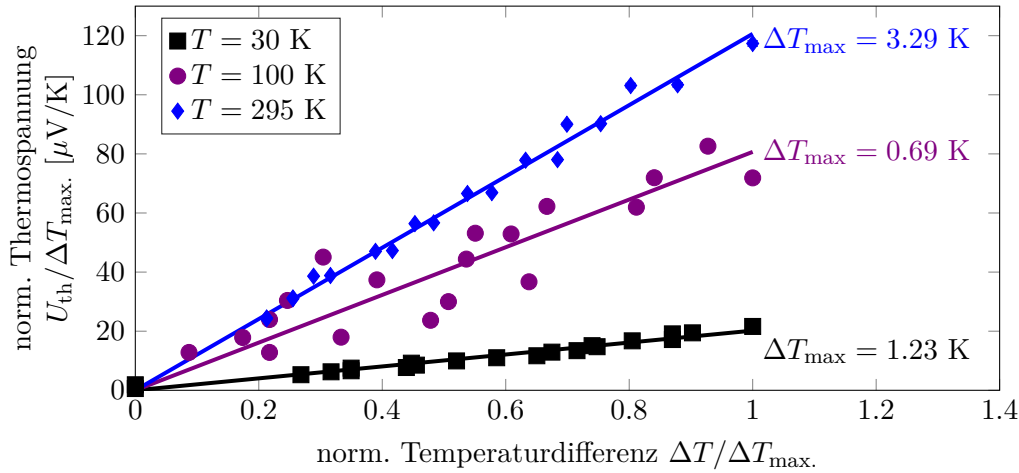


Abbildung 7.4: Auf die maximale Temperaturdifferenz normierte Thermospannung  $U_{\text{th}}/\Delta T_{\text{max}}$ , als Funktion der normierten Temperaturdifferenz  $\Delta T/\Delta T_{\text{max}}$  für  $T = 30, 100$  und  $295$  K für ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Volumenkristalle. Weiterhin ist die maximal erzeugte Temperaturdifferenz angegeben.

In Abb. 7.4 sind exemplarische Kennlinien der Thermospannung als Funktion der Temperaturdifferenz, für verschiedene Badtemperaturen, dargestellt. Beide Parameter werden auf die maximale Temperaturdifferenz normiert. Über den Anstieg des linearen Fits wird der

Seebeck-Koeffizient bestimmt. Zusätzlich ist die maximale Temperaturdifferenz an den Daten notiert. Es ist erkennbar, dass die maximal erzeugte Temperaturdifferenz bei  $T = 100$  K am kleinsten ist. Die maximale Temperaturdifferenz hängt zum einen von der eingebrachten Heizleistung, zum anderen von der thermischen Leitfähigkeit des Materials ab. Dabei hat die Wärmeleitfähigkeit den größeren Einfluss. Dies kann als erster Hinweis verstanden werden, dass die Wärmeleitfähigkeit beginnend bei Raumtemperatur mit abnehmender Temperatur zunimmt, ein Maximum erreicht und zu  $T = 30$  K wieder abnimmt.

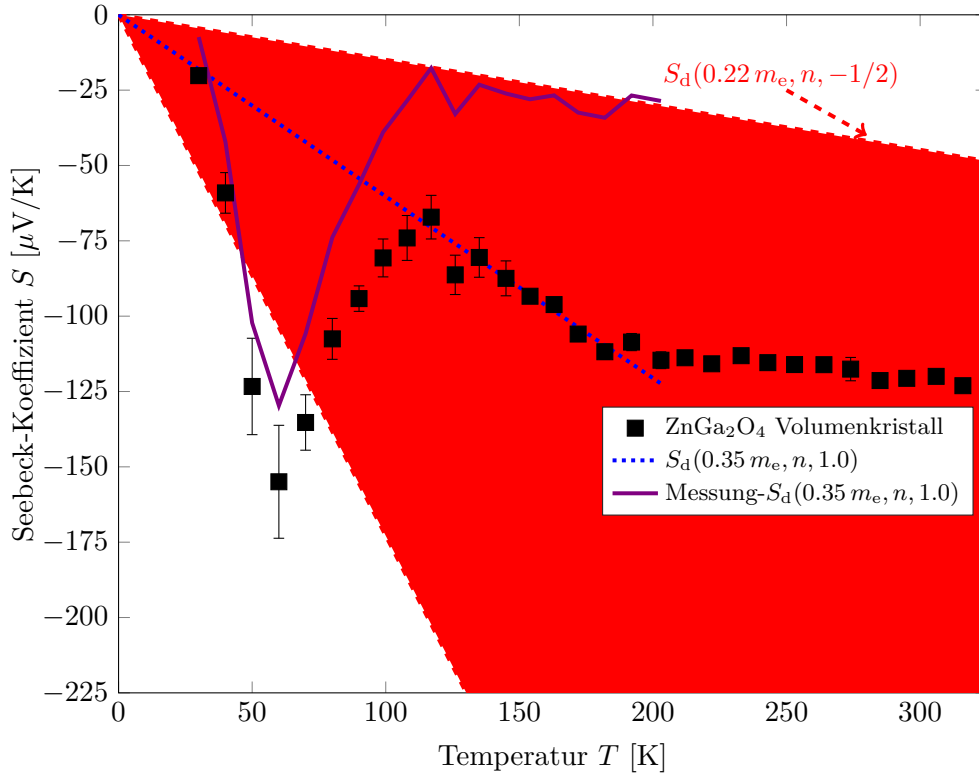


Abbildung 7.5: Seebeck-Koeffizient  $S$  als Funktion der Temperatur  $T$  für  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Volumenkristalle. Der rot schattierte Bereich markiert die Werte, welche nach Gl. (2.43) mit effektiven Massen von  $m^* = 0.22 m_e$  bis  $m^* = 0.66 m_e$ , sowie Streuparametern zwischen  $r = -1/2$  und  $r = 3/2$ , berechnet werden können. Die schwarz gepunktete Linie wird für  $m^* = 0.35 m_e$  und  $r = 1$  ermittelt und passt gut zu den gemessenen Daten zwischen  $T = 100$  K und  $T = 200$  K. Für Temperaturen  $T \leq 200$  K ist die Differenz der Messdaten zu der schwarzen gepunkteten Fitfunktion als grüne, durchgezogene Linie dargestellt.

Der Seebeck-Koeffizient als Funktion der Temperatur wird in Schritten von 10 K zwischen  $T = 30$  und 320 K bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.5 dargestellt. Bei Raumtemperatur liegt ein Seebeck-Koeffizient  $S = -125 \mu\text{V/K}$  vor, bei  $T = 30$  K beträgt  $S = -25 \mu\text{V/K}$ . Dieser ist damit geringer als der von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , was aufgrund der hohen Ladungsträgerdich-



te verständlich ist und für entartete Halbleiter zu erwarten ist. Der Seebeck-Koeffizient ist negativ, was Elektronen als Majoritätsladungsträger bestätigt. Beginnend bei Raumtemperatur nimmt der Seebeck-Koeffizient bis  $T \approx 200$  K leicht zu. Für tiefere Temperaturen nimmt er stärker zu. Die Änderung des Anstiegs findet im gleichen Temperaturbereich statt, bei der sich auch der Temperaturverlauf der Beweglichkeit ändert. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Änderung des Seebeck-Koeffizienten durch eine Änderung des dominanten Streuparameters hervorgerufen wird. Unterhalb  $T = 120$  K nimmt  $S$  noch einmal stark mit abnehmender Temperatur ab und weist im Bereich  $T \approx 60$  K ein lokales Minimum auf.

Weiterhin ist der Bereich markiert (rote Schattierung), in welchem mittels Gl. (2.43) und den Grenzwerten für die effektive Masse  $m^* = 0.22$  bis  $0.66 m_e$  und Streufaktor  $r = -1/2$  bis  $3/2$  die experimentellen Daten beschrieben werden können. Mit Ausnahme des lokalen Minimums liegen alle Werte in dem berechneten Bereich. Für eine festgelegte effektive Masse  $m^* = 0.35 m_e$  und einen Streufaktor  $r = 1$  wurde weiterhin eine schwarz gepunktete Linie berechnet, welche die Messergebnisse für  $T = 100$  bis  $200$  K gut reproduziert.

Für  $T < 200$  K ist zusätzlich die Differenz zwischen den Messdaten und dem simulierten Verlauf (schwarze gepunktete Linie) berechnet und als grüne Linie dargestellt. Diese wird hauptsächlich durch das bei tiefen Temperaturen auftretende Extremum bestimmt und kann durch den Phonon-Drag-Effekt erklärt werden. Der Maximale Beitrag des Phonon-Drag-Effekts beträgt  $S_{PD} \approx -125 \mu\text{V/K}$  bei  $T = 60$  K und ist damit deutlich geringer als der im  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Volumenmaterial beobachtete maximale Beitrag ( $S_{PD} \approx -600 \mu\text{V/K}$  bei  $T = 60$  K). Eine quantitativere Analyse des Seebeck-Koeffizienten und Phonon-Drag-Effekts erfordert ein tieferes Verständnis der vorliegenden elektrischen Transportmechanismen, sowie eine exakte analytische Beschreibung dieser.

### 7.3 Thermische Eigenschaften von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Einkristallen

Die Wärmeleitfähigkeit von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Einkristallen wurde zuvor für den Temperaturbereich von Raumtemperatur bis  $1000^\circ\text{C}$  untersucht [29]. Es wurde ein Raumtemperaturwert  $\lambda_{T=300\text{ K}} \approx 22.1 \text{ W/mK}$  und eine exponentielle Abnahme der Wärmeleitfähigkeit bis etwa  $700^\circ\text{C}$  ermittelt. Bei etwa  $750^\circ\text{C}$  wurde eine stufenähnliche Änderung der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit bestimmt und durch die Änderung der Besetzung der Kationen im Kristallgitter erklärt.

In dieser Arbeit werden die thermischen Eigenschaften zwischen  $T = 27$  und  $300$  K mittels der  $2\omega$ -Methode am gleichen Kristall, bei welchem die elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften untersucht werden, bestimmt. Dazu werden zwei parallele Vier-Punkt-Leiterbahnen auf der Probenoberfläche hergestellt und kontaktiert. Eine Leiterbahn dient als Sensor, die andere als Heizer. Die elektrische Charakterisierung der Heizer- und Sensorleiterbahn ist in Abb. 7.6 (a) zu sehen. Dargestellt ist der elektrische Widerstand als Funktion der Temperatur. Der Widerstand folgt dem Bloch-Grüneisen Gesetz (nicht dargestellt) und erlaubt die Berechnung der relativen Änderung mit der Temperatur. Dies ist als Funktion der Temperatur in (b) dargestellt und wird für die Berechnung der thermischen Eigenschaften benötigt.

In der Heizerleiterbahn wird mittels Wechselspannung verschiedener Frequenzen Wärme

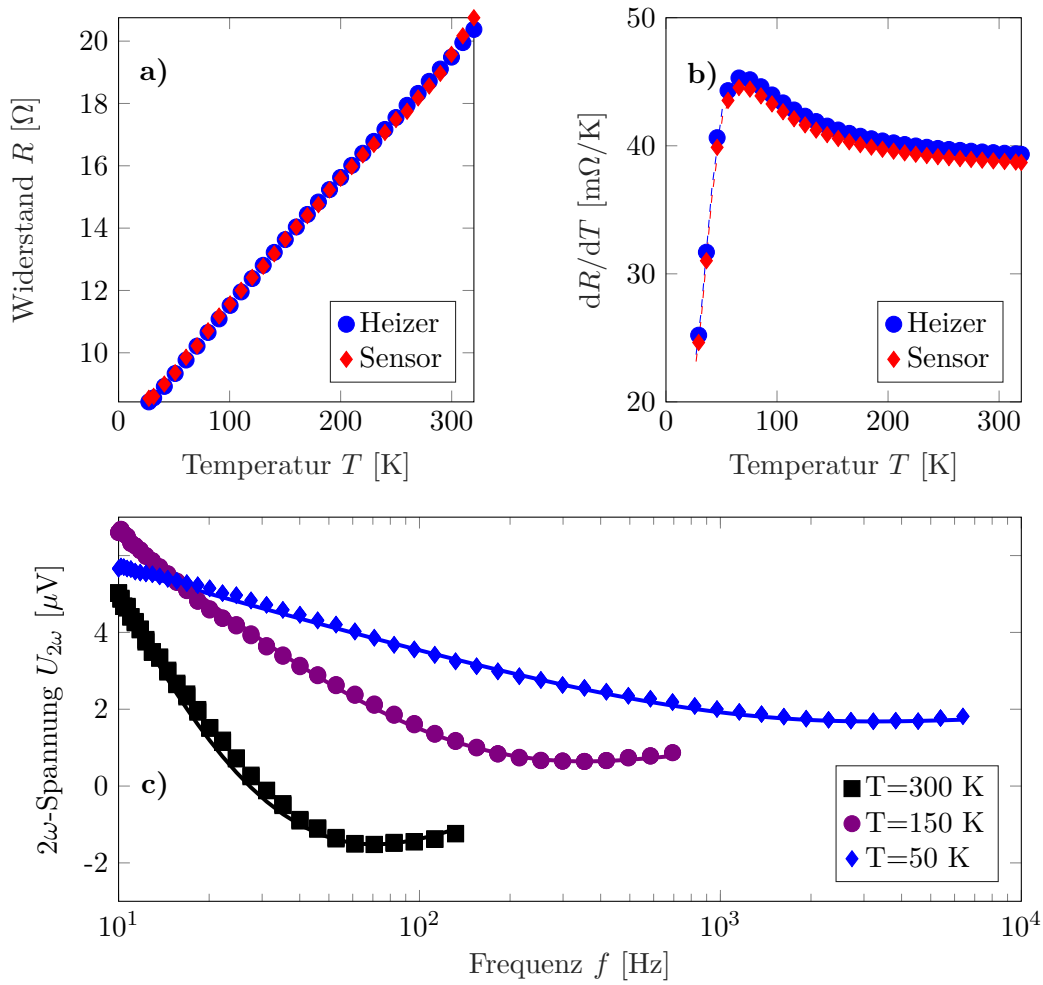


Abbildung 7.6: Widerstand  $R$  der Heizer- und Sensorleiterbahn (a) bzw. Änderung des Widerstands mit der Temperatur  $dR/dT$  der Heizer- und Sensorleiterbahn (b) als Funktion der Temperatur  $T$ . In (c) ist der Realteil der  $2\omega$ -Spannung  $U_{2\omega}$  als Funktion der Frequenz  $f$  für Temperaturen von  $T = 300$ , 150 und 50 K dargestellt. Die durchgezogenen Linien zeigen den Fit mit der Besselfunktion zweiter Art, nullter Ordnung  $K_0$ .

erzeugt und in der Sensorleiterbahn als  $2\omega$ -Spannung detektiert. Der Realteil der  $2\omega$  Spannung als Funktion der Frequenz ist für verschiedene Temperaturen exemplarisch in Abb. 7.6 (c) gezeigt. Zusätzlich sind die ermittelten Fit-Funktionen mit der Besselfunktion zweiter Art, nullter Ordnung  $K_0$  dargestellt. Aus der Lage des Minimums der Besselfunktion kann die Diffusivität  $D$  und aus dem Anstieg die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  bestimmt werden. Mit der bekannten Dichte für  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$   $p = 6.2 \text{ g/cm}^3$  [170] lässt sich die spezifische Wärmekapazität  $C_V = \lambda/(p \cdot D)$  bestimmen. Mithilfe der Schallgeschwindigkeit  $v = 7849 \text{ m/s}$  [170] lässt sich über die Diffusivität die mittlere freie Weglänge nach  $\Lambda = 3D/v$  berechnen. Aus der Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Weglänge können Aussagen über die Phonon-

Streuung im Material getroffen werden. Eine Analyse der spezifischen Wärmeleitfähigkeit erlaubt Aussagen zu der Debye-Temperatur des Materials.

Die Ergebnisse für die thermische Diffusivität, Wärmeleitfähigkeit, mittlere freie Weglänge der Phononen und spezifische Wärmekapazität als Funktion der (inversen) Temperatur für ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sind in Abb. 7.7 (a) bis (d) dargestellt. Die Darstellung der thermischen Diffusivität  $D$  über der inversen Temperatur in (a) lässt erkennen, dass  $D$  mit abnehmender Temperatur exponentiell zunimmt. Dies spricht für Phonon-Phonon-Streuung, welche bei der Betrachtung der mittleren freien Weglänge berücksichtigt wird. Für tiefere Temperaturen  $T \leq 70$  K ändert sich die Temperaturabhängigkeit. Dies ist ein Hinweis darauf, dass andere Streuprozesse den Phononen-Transport beeinflussen.

In (b) ist die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit dargestellt. Der Raumtemperaturwert wurde zu  $\lambda_{T=300\text{ K}} \approx 22.9$  W/mK bestimmt und ist damit in guter Übereinstimmung mit der Literatur [29]. Ähnlich wie die thermische Diffusivität nimmt die Wärmeleitfähigkeit mit abnehmender Temperatur exponentiell zu, bildet bei  $T \approx 50$  K ein Maximum aus und nimmt für tiefere Temperaturen wieder ab. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, welche bei den Seebeck-Messungen getroffen wurde. Aufgrund der maximal erreichbaren Temperaturdifferenzen wurde erwartet, dass die Wärmeleitfähigkeit von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bei diesen Temperaturen ein Maximum hat und zu tieferen Temperaturen wieder abnimmt.

Da die Wärmeleitfähigkeit nicht nur durch Phononen-, sondern auch Elektronentransport stattfindet, ist es sinnvoll, den elektrischen Beitrag über die Theorie abzuschätzen. Dazu kann die Wiedemann-Franz-Gleichung verwendet werden, welche über die Lorentz-Konstante  $L_0 = 2.44 \cdot 10^{-8}$  W/ΩK<sup>2</sup> den elektrischen Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{\text{el}}$  mit der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  in Bezug setzt. Die Wiedemann-Franz-Gleichung lautet [171]

$$\frac{\lambda_{\text{el}}}{\sigma} = L_0 T. \quad (7.1)$$

Die Abschätzung des elektronischen Anteils bei Raumtemperatur ergibt einen Wert  $\lambda_{\text{el}}(T = 300\text{ K}) \approx 0.22$  W<sup>2</sup>/mK und nimmt mit abnehmender Temperatur weiter ab. Dieser Beitrag ist zwei Größenordnungen geringer als die gesamte Wärmeleitfähigkeit. Daher kann die hier bestimmte Wärmeleitfähigkeit dem Phononentransport zugeschrieben werden.

Die mittlere freie Weglänge wurde unter der Annahme einer temperaturunabhängigen konstanten Schallgeschwindigkeit berechnet. Die Schallgeschwindigkeit kann als konstant betrachtet werden, da sie von den Gitterparametern abhängt und sich diese im betrachteten Temperaturbereich nur gering verändern. In Abb. 7.7 (c) ist die mittlere freie Weglänge als Funktion der Temperatur dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sie bei Raumtemperatur einen Wert von  $\Lambda_{T=300\text{ K}} = 2.5$  nm und bei  $T = 20$  K einen Maximalwert von  $\Lambda_{T=20\text{ K}} = 170$  nm aufweist. Der Temperaturbereich von  $T = 100$  bis 300 K kann gut durch Phonon-Phonon-Streuung beschrieben werden, das ist durch die gestrichelte rote Linie gezeigt. Für tiefere Temperaturen weichen die Messdaten von der theoretischen Kurve ab. Die Abweichung lässt sich nicht durch Punktdefekt-Streuung erklären, da die Messdaten scheinbar einem Sättigungswert entgegen streben. Dieser Verlauf lässt sich durch die Kombination (schwarze Linie) von Grenzflächenstreuung und Phonon-Phonon-Streuung beschreiben. Die Grenzflächenstreuung wurde als Punkt-Strich Linie dargestellt und ein

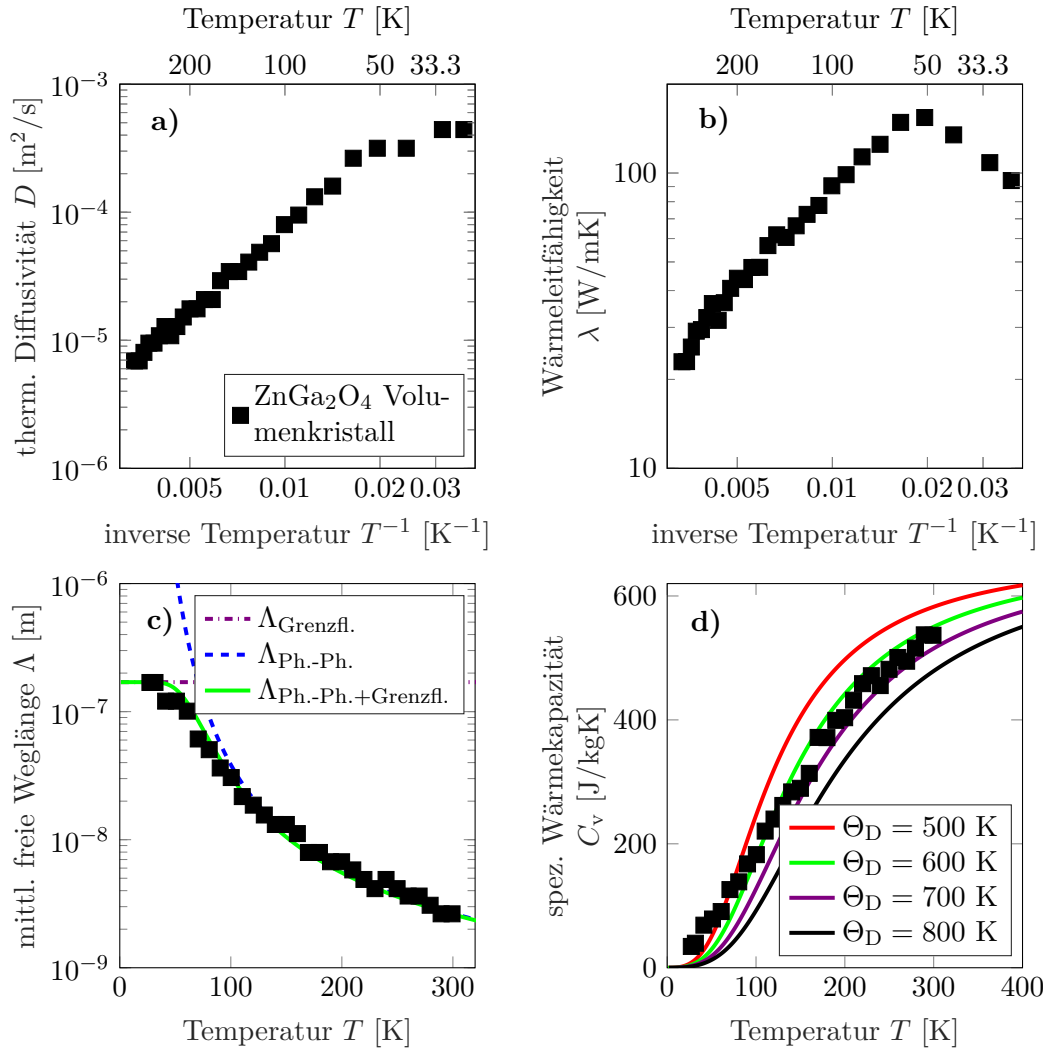


Abbildung 7.7: Thermische Diffusivität  $D$  (a) und Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  (b) als Funktion der inversen Temperatur  $T^{-1}$ , sowie mittlere freie Weglänge der Phononen  $\Lambda$  (c) und spezifische Wärmekapazität  $C_v$  (d) als Funktion der Temperatur  $T$  für  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Volumenkristalle. In (c) ist weiterhin der Verlauf der Fitfunktion für Phonon-Phonon-Streuung nach Gl. (2.51) (gestrichelt), für Phonon-Grenzflächen-Streuung (Punkt-Strich) und für Phonon-Phonon-Streuung und Phonon-Grenzflächen-Streuung (durchgezogen) gezeigt. In (d) sind zusätzlich die Fitfunktionen nach dem Debye-Modell Gl. (2.53) für verschiedene Debye-Temperaturen zwischen  $\Theta_D = 500 \text{ K}$  und  $\Theta_D = 800 \text{ K}$  abgebildet.

mittlerer Abstand der Grenzflächen von  $d_{\text{Grenzfl.}} = 170$  nm bestimmt. Die Grenzflächen könnten durch die Cluster gebildet werden, welche in der transmissionselektronischen Mikroskopie durch Moiré-Muster aufgefallen sind [29]. Diese Muster haben einen mittleren Abstand von 120 nm und liegen damit in der gleichen Größenordnung, wie die ermittelte maximale mittlere freie Weglänge.

In Abb. 7.7 (d) ist die spezifische Wärmekapazität als Funktion der Temperatur dargestellt. Es ist erkennbar, dass die spezifische Wärmekapazität mit steigender Temperatur zunimmt. Das liegt an der steigenden Besetzung der zuvor unbesetzten Phononenmoden. Bei Raumtemperatur wird ein Wert von  $C_{\text{v}, T=300\text{K}} = 540$  J/kgK erreicht, ohne dass der Verlauf in eine Sättigung übergegangen ist. Es sind weiterhin vier Fits, welche nach dem Debye-Model Gl. (2.53) berechnet werden, eingezeichnet. Für  $T \leq 100$  K erklärt keine der Fit-Kurven die experimentellen Daten gut, für höhere Temperaturen werden die Messdaten von den Fits mit  $\Theta_{\text{D}} = 600$  und  $700$  K gut reproduziert. Daher kann die Debye-Temperatur auf diesen Temperaturbereich festgelegt werden. Da das Angewendete Debye-Modell vor allem die spezifische Wärmekapazität für Einkristalle mit einer simplen Kristallstruktur (bsp. Metalle) Verwendung findet, lässt sich die hier beobachtete Abweichung für ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bei tiefen Temperaturen erklären. Die Abweichung wird vor allem der komplexen Zusammensetzung und der hohen Dichte an Clustern im untersuchten ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zugeschrieben. Durch diese Cluster kommt es zu einer Störung der Periodizität des Kristalls in einem makroskopischen Maßstab. Weiterhin ist es möglich, dass die Cluster eine andere chemische Komposition und Kristallstruktur haben. Diese muss elektrisch nicht aktiv sein und somit keinen Einfluss auf die elektrischen Messungen haben, kann aber den thermischen Transport und die Wärmekapazität beeinflussen.



## 8 Diskussion

In dieser Arbeit soll untersucht werden, wie das Wachstum, die Kristallqualität und die Schichtdicke den elektrischen und thermoelektrischen Transport in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  beeinflusst. Weiterhin soll eine vollständige thermoelektrische Charakterisierung von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  erfolgen um das Material mit  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  vergleichen zu können.

Für eine Einschätzung der Ergebnisse werden im Folgenden zunächst die Messplattform und experimentellen Umstände diskutiert. Anschließend wird unter Berücksichtigung der Wachstumsumstände, Kristallqualität und Schichtdicke auf die elektrischen Eigenschaften in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  eingegangen und wie diese die thermoelektrischen Parameter beeinflussen. Es folgt eine allgemeine Diskussion zu den thermoelektrischen Eigenschaften oxidischer Halbleiter. Abschließend werden die thermischen Eigenschaften von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  diskutiert und potentielle technische Anwendungsgebiete für  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  betrachtet.

### 8.1 Diskussion der Messverfahren und Vergleich der thermoelektrischen Messplattform

**Van-der-Pauw- und Hall-Messungen** Zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften, wird in dieser Arbeit auf van-der-Pauw- und Hall-Messungen zurück gegriffen. Die Verwendung dieser Messmethoden setzt dünne Schichten ohne topografische Löcher voraus. Diese Bedingungen sind durch die Beschaffenheit der Proben gegeben. Eine bedeutende Abweichung von den van-der-Pauw-Bedingungen ist durch die Position der ohmschen Kontakte gegeben. Diese sollen direkt am Rand der Schicht positioniert sein, was in dieser Arbeit durch technische Einschränkungen nicht möglich ist. Es wird mittels lichtmikroskopischer Aufnahmen die Proben- und Kontakt-Geometrie jeder untersuchten Schicht bestimmt und die Abweichungen mittels einer Finite-Elemente Simulation berechnet. Vorangegangene Untersuchungen haben gezeigt [154, 158], dass mit dieser Methode bei den einfachen quadratischen Schichten die Korrekturen zu korrekten Ergebnissen führen.

Eine weitere Herausforderung stellt die Messtechnik bei sehr dünnen Schichten dar. Da durch die geringe Schichtdicke der Schichtwiderstand sehr groß wird, müssen geeignete Messparameter gewählt werden um zum einen ein gutes Messsignal zu erhalten, zum anderen die Probe durch die Messströme nicht zu erwärmen und aus dem thermischen Gleichgewicht zu bringen. Bei den dünnsten untersuchten Schichten liegt der Schichtwiderstand in der Größenordnung von  $R_{T=300\text{ K, Schicht}} \approx 600\text{ k}\Omega$ , weswegen der maximale Messstrom auf einige hundert nA begrenzt wird. Der Hall-Widerstand bei diesen Proben liegt in der Größenordnung von  $\text{M}\Omega$ . Die Änderung des Hall-Widerstands mit dem Magnetfeld hingegen beträgt weniger als  $\Delta R_{\text{Hall}} \leq 10\text{ k}\Omega$ . Da diese dünnen Schichten niedrige Beweglichkeiten  $\mu \approx 10\text{ cm}^2/\text{Vs}$  und Ladungsträgerdichten  $n \approx 10^{17}\text{ cm}^{-3}$  aufweisen, liegen geringe Driftgeschwindigkeiten und Stromdichten vor. Für das Einprägen der elektrischen Ströme

müssen hingegen relativ große elektrische Felder erzeugt werden. Eine Abschätzung für eine 25 nm dicke Schicht mit  $\mu = 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und  $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ergibt eine Driftgeschwindigkeit  $v_d = 2 \text{ m/s}$ , Stromdichte  $3 \cdot 10^{-3} \text{ A/m}^2$  bei einem elektrischen Feld von  $E = 20 \text{ V/cm}$ . Für die Messtechnik bedeutet das, dass elektrische Ströme im hundert nA Bereich mit einer Auflösung von 10 nA mit Spannungen von 10 bis 20 V in die Probe eingepreßt werden und dabei Spannungsabfälle von einigen Volt mit einer Auflösung von mV detektiert werden müssen, um van-der-Pauw- und Hall-Signale zuverlässig bestimmen zu können. Als Messgerät wird in dieser Arbeit das Keithley Modell 2450 Source-Meter-Unit gewählt, welches mit entsprechend angepassten Zeiträumen zur Stabilisierung des Messstroms zuverlässige  $I$ - $U$ -Kennlinien aufnimmt.

**Messung der zeitabhängigen Thermospannung** Die Messung der Thermospannung wird stets mit einer Keithley Modell 2450 Source-Meter-Unit durchgeführt. Das Gerät verfügt über einen hochohmigen Spannungsmesseingang ( $R_{\text{Eingang}} > 10 \text{ G}\Omega$ ) und kann Spannungen mit einer Auflösung von 10 nV messen. Die größte Unsicherheit bei der Messung der Thermospannung rührt vom thermischen Rauschen, sowie den Kontaktwiderständen her und manifestiert sich in der zeitaufgelösten Messung der Thermospannung als Schwankung im Bereich von mehreren hundert Nanovolt. Für die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten stellt dies kein Problem dar, da zum einen Thermospannungen im  $\mu\text{V}$ - bis mV-Bereich erzeugt werden und zum anderen die zeitaufgelöste Messung der Thermospannung bei konstanter Temperaturdifferenz eine Mittelung der Messdaten erlaubt.

**Messung der Temperaturdifferenz mit Leiterbahnthermometern** Die Messung der Temperaturdifferenz mit den Leiterbahnthermometern stellt die größte technologische Herausforderung in dieser Arbeit dar. Die Leiterbahn, deren Widerstand auf die lokale Temperatur schließen lässt, muss möglichst kleine geometrische Maße aufweisen um die Temperatur möglichst präzise und nicht über einen großen Bereich gemittelt zu bestimmen. Weiterhin wird die Leiterbahn über den ohmschen Kontakt gefertigt. Dabei handelt es sich um einen Bond-Punkt aus Aluminium, dessen Topografie sehr rau sein kann. Dies erschwert die Fertigung der Leiterbahn über diesen Bond-Punkt, weshalb es zu einer Varianz des Widerstands zwischen  $R_{T=300 \text{ K}} = 3$  und  $12 \Omega$  kommen kann. Durch Erschütterungen und der temperaturabhängigen Ausdehnung der Leiterbahn kann es zudem zu strukturellen Veränderungen bis hin zur Zerstörung der Thermometerleiterbahn am Übergang zum ohmschen Kontakt kommen. Dadurch wird die Präzision der Temperaturbestimmung gemindert, da sich die Widerstände ändern und infolge vom Bloch-Grüneisen-Gesetz abweichen. Zudem sinkt aufgrund der zunehmenden Wärmeleitfähigkeit des untersuchten Materials bei tiefen Temperaturen die erzeugte Temperaturdifferenz und somit die Änderung des Widerstands der Thermometer. Das erklärt die unterschiedliche Spannweite und Präzision der in dieser Arbeit ermittelten Seebeck-Koeffizienten bei tiefen Temperaturen.

**Vergleich der thermoelektrischen Messplattform mit kommerziell erhältlichen Messsystemen** Kommerziell erhältliche Messsysteme für die Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften eines Materials bestehen zumeist aus zwei Peltier-Elementen und zwei Thermoelementen. Die Peltier-Elemente sind eben angeordnet und dienen als Unterlage für das zu untersuchende Material. Die Probe liegt dabei zum Teil auf beiden



Peltier-Elementen, welche durch einen Spalt getrennt sind. Eine separate Steuerung der Elemente ermöglicht es, sie auf unterschiedliche Temperaturen zu bringen. Damit kann sowohl die mittlere Temperatur, als auch die Temperaturdifferenz gesteuert werden. Je nach verwendeten Materialien, können Messungen zwischen  $T = 70$  K und bis zu 1300 K durchgeführt werden. Befindet sich das Messsystem in einer separaten Kammer, so kann auch die Atmosphäre, welche die Probe umgibt, variiert werden. Die Messung der Temperaturdifferenz und Thermospannung erfolgt über zwei Thermopaare, welche auf der Probenoberfläche platziert werden. Diese ermöglichen auch die Messung von Strom-Spannung-Kennlinien und der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

Im Vergleich zu den in dieser Arbeit verwendeten thermoelektrischen Messplattformen in Kombination mit einem Kryostaten, weisen die kommerziellen Messsysteme einige Vor- und Nachteile auf. Der erste Vorteil ist die Geschwindigkeit mit der Daten aufgenommen werden. In der Regel müssen die Proben nicht umständlich vorbereitet werden (keine mehrtägige Probenprozessierung), da sie einfach auf den Peltier-Elementen platziert und kontaktiert werden. Auch die Geschwindigkeit einer kompletten Seebeck-Messung bei einer gegebenen Temperatur ist deutlich höher, da zum einen durch die Peltier-Elemente ein thermodynamisches Gleichgewicht in der Probe schneller erzeugt wird und zudem die Thermoelemente zuvor vom Hersteller kalibriert wurden und so schnell zwischen Temperatur- und Thermospannungsmessung umgeschaltet werden kann.

Neben diesen Vorteilen gibt es auch eine Reihe von Nachteilen, welche die Verwendung der kommerziellen Messsysteme einschränken. Durch die Größe der Kontakte der Thermoelemente und den Abstand der Peltier-Elemente, eignen sich diese Messsysteme nur für makroskopische Proben. Die Thermoelemente werden in der Regel mittels einer elektrisch leitfähigen Wärmeleitpaste auf der Probenoberfläche fixiert. Dabei kann es zu einer Beeinflussung der thermoelektrischen Messung kommen. Beispielsweise kann eine chemische Diffusion oder Reaktion während der Messung stattfinden. Das wird auch dadurch gefördert, dass die Thermoelemente wiederverwendet werden und somit verschmutzen. Bei reaktiven Materialien, kann ein Übertrag von Elementen oder Molekülen stattfinden, welche das Probenmaterial verändert. Weiterhin kann die Potentialbarriere zwischen Thermoelement und Probenmaterial sehr groß sein, daher muss auf einen guten elektrischen Kontakt geachtet werden.

Die in dieser Arbeit verwendeten thermoelektrischen Messplattformen weisen diese Nachteile nicht auf. Die Probenpräparation findet stets unter Reinraumbedingungen statt, dadurch wird eine Verunreinigung des Probenmaterials verhindert. Die verwendeten Materialien sind stets gleich, sodass die Übertragbarkeit und Reproduzierbarkeit der Messplattform gegeben ist. Die thermoelektrische Messplattform kann je nach verfügbaren Probengeometrien angepasst und skaliert werden, so dass sie theoretisch auch auf kleinen Kristalliten verwendet werden kann. Der Temperaturbereich bei dem die thermoelektrische Messplattform verwendet werden kann, wird bei tiefen Temperaturen hauptsächlich durch die Probengröße, das heißt den Abstand der Thermometer, unter Berücksichtigung der Wärmeleitfähigkeit des Materials beschränkt. Je größer der Abstand der Thermometer voneinander, bzw. je geringer die Wärmeleitfähigkeit, desto tiefer kann die maximal untersuchte Umgebungstemperatur sein. Die Beschränkung zu hohen Temperaturen ist durch das Heizsystem und die verwendeten Materialien für die Leiterbahnen und Kontakte gegeben. Es spricht nichts dagegen, die in dieser Arbeit verwendeten Materialien Ti/Au (Schmelzpunkt Au:

1337 K) gegen Platin (Schmelzpunkt: 2041 K) auszutauschen. Für die verwendeten Kontaktmaterialien (Aluminium und Indium) müssen dann Alternativen gefunden werden.

**Übertragbarkeit der TEMP auf andere Materialsysteme** Für die Übertragbarkeit der thermoelektrischen Messplattform auf andere Materialsysteme muss nur die folgende Bedingung erfüllt werden. Die thermoelektrischen Messungen müssen stets statisch durchgeführt werden, es dürfen im Probenmaterial keine elektrischen Ströme fließen, welche die auftretende Thermospannung verändern. Dazu muss ein ohmscher Kontakt zwischen den Thermometern und dem Probenmaterial im Bereich des Vier-Punkt-Widerstands der Thermometer erzeugt werden. An allen anderen Stellen aller Metalleiterbahnen darf kein Ohmscher Kontakt zum Probenmaterial bestehen, da es sonst bei der Erzeugung von Thermospannungen durch die gegebene elektrische Leitfähigkeit zu Potentialausgleich durch elektrische Ströme kommen kann, welche die gemessene Thermospannung beeinflussen. Um das zu erreichen, kann im Bereich der ohmschen Kontakte ein anderes Material deponiert werden, als bei den restlichen Leiterbahnen oder es wird ein isolierendes Material zwischen Leiterbahn und Probenmaterial deponiert, welches im Bereich der ohmschen Kontakte ein Fenster aufweist.

## 8.2 Diskussion der elektrischen Eigenschaften in epitaktisch gewachsenen $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten und Einkristallen

### Vergleich von Volumenmaterial und epitaktischen Schichten mit der Literatur

In Kapitel [6.6](#) werden bereits die in dieser Arbeit untersuchten  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Volumenkristalle und dünnen Schichten miteinander verglichen. Es wird gezeigt, dass die elektrischen Eigenschaften der dünnen Schichten mit der höchsten Beweglichkeit vergleichbar mit den Volumenkristallen sind. Da in der Literatur zuvor ebenfalls verschiedene  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Volumenkristalle und epitaktische Schichten hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften untersucht wurden, bietet sich ein Vergleich an. In Abb. [8.1](#) sind die Hall-Ladungsträgerdichten und Beweglichkeiten für ausgewählte  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Volumenkristalle und Schichten zusammen mit Werten aus der Literatur als Funktion der Temperatur dargestellt. Aus dieser Arbeit werden die Volumenproben Bulk-LowDop und Bulk-HighDop, sowie die Schichten GaO-I-185nm (niedrigere Dotierung) und GaO-II-195nm (höhere Dotierung) ausgewählt. Diese decken den gesamten Bereich an Ladungsträgerdichten bei maximaler Beweglichkeit aller in dieser Arbeit untersuchten Proben ab.

Bei den Volumenkristallen aus der Literatur handelt es sich um Einkristalle, die aus der Schmelze gewachsen wurden. Die von Kabilova [\[162\]](#) untersuchten Proben weisen eine hohe Sn-Dotierung und (010) Orientierung auf. Oishi [\[159\]](#) studierte ebenfalls  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Volumenkristalle mit hoher Sn-Dotierung, welche in ( $\bar{2}$ 01) Orientierung vorlagen. Der von Irmscher [\[147\]](#) untersuchte Kristall #12 ist vergleichbar mit den in dieser Arbeit untersuchten Volumenkristallen und stammt aus der gleichen Fertigungslinie. Dieser Kristall wurde nicht bewusst dotiert und liegt in (100) Orientierung vor.

Die epitaktischen Schichten aus der Literatur unterscheiden sich hingegen stärker von den hier untersuchten Schichten. Die von Zhang [\[172\]](#) untersuchten epitaktischen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

Schichten wurden auf (010) orientierten  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substraten gewachsen. Das Wachstum wurde ebenfalls über metallorganische Gasphasenabscheidung (MOVPE) durchgeführt, jedoch ohne die Beigabe eines Präkursors zur gewollten Dotierung. Weiterhin ist die epitaktische Schicht mit einer Dicke von  $d_{\text{Zhang}} = 3.2 \mu\text{m}$  deutlich dicker, als die hier untersuchten Proben. Die von Alema untersuchten Schichten wurden ebenfalls in (010) Orientierung mittels MOVPE gewachsen. Es erfolgte eine geringe Si-Dotierung mittels des Präkursors Monosilan SiH<sub>4</sub> (in dieser Arbeit: Tetraethyl-Orthosilikat Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>). Die gewachsenen Schichten sind im Vergleich ebenfalls sehr dick mit  $d_{\text{Alema}} \approx 2.5$  bis  $3.2 \mu\text{m}$ .

Betrachtet man zunächst die Ladungsträgerdichte als Funktion der Temperatur der  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Einkristalle in Abb. 8.1 (a), so ist ersichtlich, dass das Volumenmaterial bei Raumtemperatur unterschiedliche Ladungsträgerdichten aufweisen kann. Die Spannweite reicht von  $n_{T=300\text{ K}} = 5 \cdot 10^{16}$  bis  $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Die Beigabe von Sn ermöglicht eine Dotierung, welche das Material nahe des entarteten Zustands bringt. Dadurch ist es möglich, die Ladungsträgerdichte um eine weitere Größenordnung auf  $n_{T=300\text{ K}} = 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  zu erhöhen. Mit steigender Dotierung sinkt die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte, da sich das Donatorniveau und chemische Potential stärker an das Leitungsbandminimum annähert. Die Möglichkeit der Störbandleitung wurde von Kabilova [162] durch ein Zweibandmodell untersucht. Diese Störbandleitung kann den Anstieg der Ladungsträgerdichte bei tiefen Temperaturen in den höher dotierten Schichten erklären.

Durch die unterschiedliche Dotierung der  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Volumenkristalle lässt sich die Beweglichkeit als Funktion der Temperatur in Abb. 8.1 (a) verstehen. Je höher die (un)gewollte Dotierung im Material, desto größer ist die Wechselwirkung der Elektronen mit den ionisierten Störstellen. Das sorgt für einen Abfall der Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen und kann diese sogar bei Raumtemperatur verringern. Das gleiche Verhalten wird in dieser Arbeit bei dem Einfluss der Dotierung in den dünnen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten beobachtet.

Die Herstellung und Untersuchung der epitaktischen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten in der Literatur zielt auf möglichst hohe Beweglichkeiten der Ladungsträger ab. Aus diesem Grund ist das Bestreben, möglichst reine Schichten zu wachsen und nur geringe (un)gewollte Dotierung in das Material einzubringen. Das erklärt, warum die in Abb. 8.1 (c) gezeigten Ladungsträgerdichten als Funktion der Temperatur in der Literatur deutlich geringer sind, als in den hier untersuchten Proben. Die Darstellung zeigt, dass durch die geeignete Wahl der Wachstumsbedingungen, Raumtemperaturladungsträgerdichten zwischen  $n_{T=300\text{ K}} = 7 \cdot 10^{15}$  bis  $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  technisch möglich sind. Die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte ist, wie in den hier untersuchten Proben, ebenfalls durch thermische Aktivierung der Donatoren und Störstellenererschöpfung gekennzeichnet.

Durch die vergleichsweise geringe Dotierung wurden höhere Beweglichkeiten erzielt. Das ist in Abb. 8.1 (d) dargestellt. Bei Raumtemperatur ist die Beweglichkeit aufgrund der Streuung an polaren optischen Phononen bei allen Proben in der gleichen Größenordnung. Zhang hat eine mittlere polare optische Phononenenergie von  $E_{\text{POP}} = 36 \text{ meV}$  ermittelt [172], welche somit zu den in dieser Arbeit ermittelten Werten ( $E_{\text{POP}} = 34$  bis  $44 \text{ meV}$ ) passt. Die Beweglichkeit der Proben aus der Literatur ist bei tiefen Temperaturen deutlich größer. Das ist zum einen auf die höhere Reinheit zurückzuführen, welche durch die geringere Dotierung ermöglicht wird und somit zu kleineren Streuraten der Ladungsträger mit neutralen und ionisierten Störstellen führt. Zum anderen ist durch die deutlich höhere Schichtdicke der Einfluss von Grenzflächen und zweidimensionalen Gitterfehlern stark verringert. Ob solch

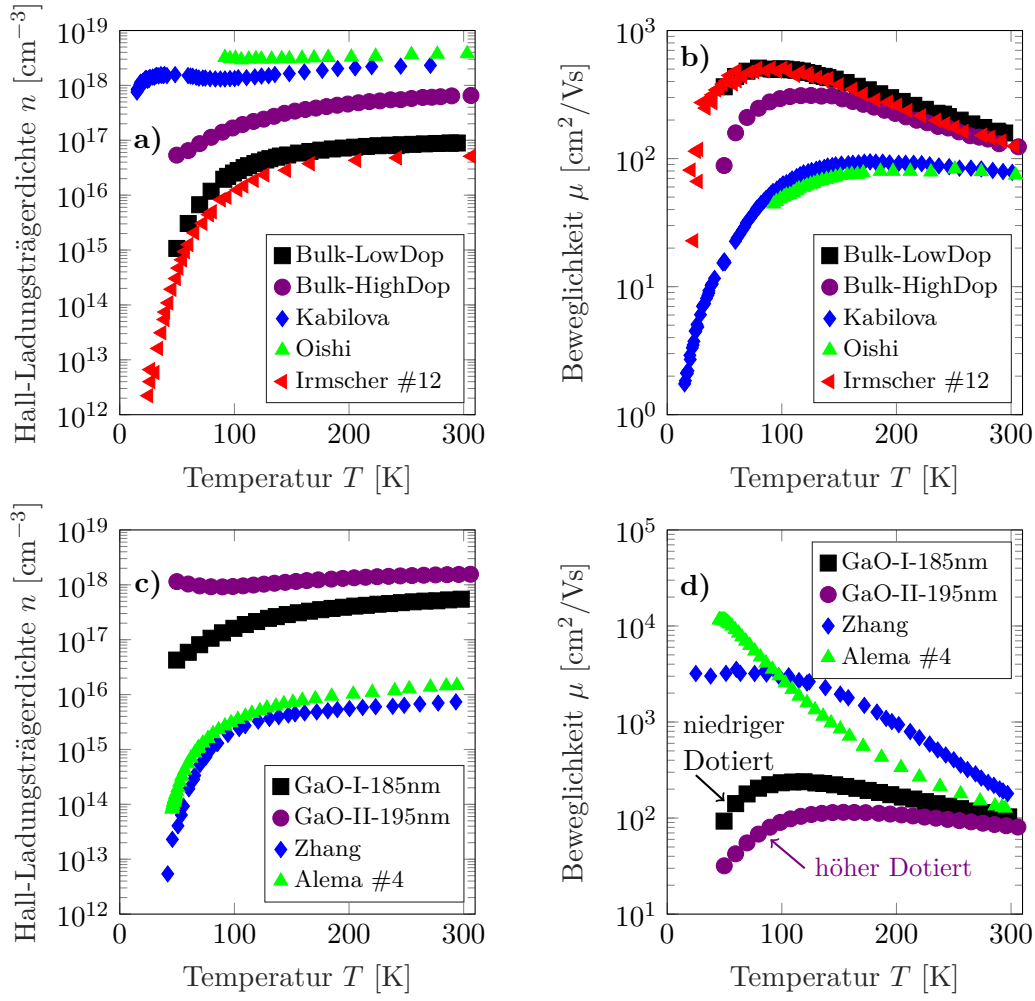


Abbildung 8.1: Hall-Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit als Funktion der Temperatur für verschiedene  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Volumenkristalle ((a) und (b)) und epitaktisch gewachsene Schichten ((c) und (d)). Bei den Volumen kristallen sind die in dieser Arbeit untersuchten Proben Bulk-LowDop und Bulk-HighDop, sowie ausgewählte Daten aus der Literatur von Kabilova [162], Oishi [159] und Irmscher (#12) [147] dargestellt. Bei den Schichten sind die Proben mit niedrigerer (GaO-I-185nm,  $n_{T=300\text{ K}} \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) und höherer Dotierung (GaO-II-195nm,  $n_{T=300\text{ K}} \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) und Stufenflusswachstum, sowie ausgewählte Daten aus der Literatur von Zhang [172] und Alema (#4) [27] gezeigt.

hohe Beweglichkeiten auch bei Schichtdicken im 100 nm-Bereich möglich sind, könnte Ziel zukünftiger Untersuchungen sein.

### Zusammenhänge und Grenzen der elektrischen Leitfähigkeit dünner, epitaktischer $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten

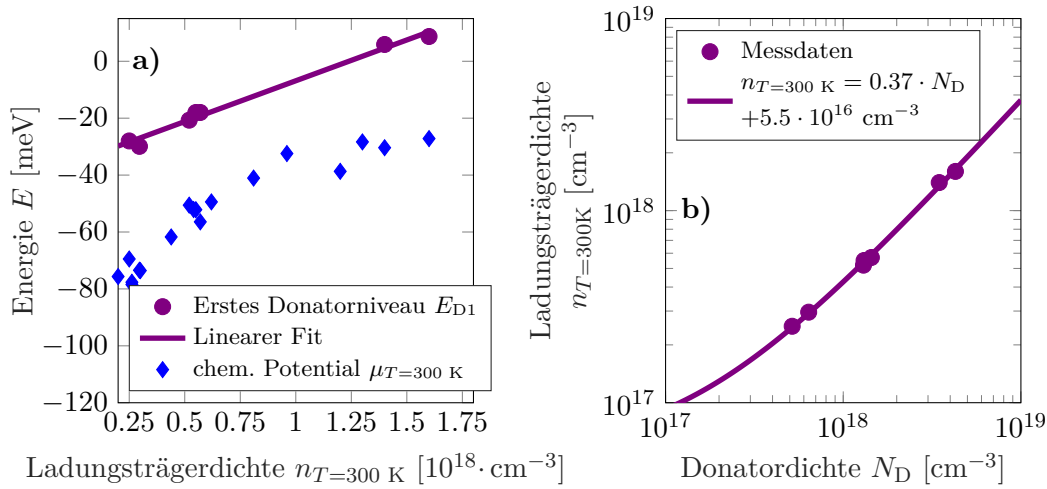


Abbildung 8.2: (a) Erstes Donatorniveau  $E_{D1}$  und chemisches Potential  $\mu$  relativ zur Leitungsbandunterkante als Funktion der Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur  $n_{T=300\text{ K}}$  von dünnen, epitaktischen  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten mit Silizium-Dotierung. Zwischen dem ersten Donatorniveau und der Ladungsträgerdichte besteht ein linearer Zusammenhang (durchgezogene Linie). (b) Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur  $n_{T=300\text{ K}}$  als Funktion der Donatordichte  $N_D$  von dünnen, epitaktischen  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten mit Silizium-Dotierung. Zwischen der Donator- und Ladungsträgerdichte besteht ein linearer Zusammenhang (durchgezogene Linie).

Aus der Untersuchung der Hall-Ladungsträgerdichten der dünnen  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten werden Erkenntnisse über die Donator-Aktivierungsenergien und Donatordichten gewonnen. Die Resultate der Aktivierungsenergien  $E_{D1}$ , welche bei den Schichten mit Stufenflusswachstum ermittelt werden, sind in Abb. 8.2 (a) als Funktion der Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur  $n_{T=300\text{ K}}$  dargestellt. Zusätzlich ist die Lage des chemischen Potentials bei Raumtemperatur  $\mu_{T=300\text{ K}}$  aufgetragen. Die Energien sind relativ zum Leitungsbandminimum dargestellt. Es ist zu erkennen, dass zwischen der Donatorenergie und Ladungsträgerdichte ein linearer Zusammenhang besteht (durchgezogene Linie). Die Donatorenergie kreuzt das Leitungsbandminimum ( $E_{D1} \approx 0 \text{ meV}$ ) bei einer Ladungsträgerdichte von  $n \approx 1,25 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Das chemische Potential wird über Gl. (2.11) mit einer effektiven Masse  $m^* = 0,313 m_e$  für alle  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten dieser Arbeit bestimmt und liegt bei allen Ladungsträgerdichten bei Raumtemperatur sowohl unterhalb der Donatorenergie als auch unterhalb des Leitungsbandminimums. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass keine entarteten  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten vorliegen.

In anderen Studien wurden hochdotierte  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Volumenproben untersucht [162]. Die Dotierung erfolgte mittels Zinn und es wurden Raumtemperaturwerte von

$n_{T=300\text{ K}} = 2.57 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ermittelt. Die Donatorionisierungsenergie liegt mit  $E_D = 4 \text{ meV}$  deutlich niedriger als die hier ermittelten Werte. Die abweichenden Ergebnisse könnten auf die Art des Donators zurückzuführen sein. Zinn weist als reines Element eine niedrigere Ionisierungsenergie ( $E_{\text{Ion1,Sn}} = 7.3 \text{ eV}$ ) als Silizium ( $E_{\text{Ion1,Si}} = 8.2 \text{ eV}$ ) auf. Es wird davon ausgegangen, dass es somit auch als Donator eine geringere Aktivierungsenergie aufweist. Damit ist Zinn eher für das Wachstum höher dotierter Schichten und Silizium für die Herstellung niedriger dotierter Schichten geeignet. Möchte man  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten mit hohen Beweglichkeiten und geringer Dotierung, wie in [27,172], erzeugen, so bietet sich für die Schicht Silizium und für ohmsche Kontakte Zinn als Donator an.

Weiterhin lässt sich der Schluss ziehen, dass aufgrund des höheren energetischen Abstands zwischen chemischem Potential und Donatorniveau bei Si-dotierten  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  die Störbandleitung unterdrückt wird. In [162] beträgt der Abstand zwischen Donatorniveau und chemischem Potential bei Raumtemperatur etwa  $\Delta E_{\text{Sn,D1-}\mu} \approx 4 \text{ meV}$ , wohingegen in Abb. 8.2 (a) stets ein Abstand von  $\Delta E_{\text{Si,D1-}\mu} \geq 20 \text{ meV}$  zu erkennen ist.

In Abb. 8.2 (b) ist die Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur  $n_{T=300\text{ K}}$  als Funktion von der ermittelten Donatordichte  $N_{\text{D1}}$  dargestellt. Es sind die Ergebnisse der  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten mit Stufenflusswachstum abgebildet. Es findet sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Ladungsträger- und Donatordichte. Aus dem linearen Fit wird geschlossen, dass nur 37 % der Donatoren ein freies Elektron zum Transport bereit stellen. Die verbleibenden Donatoren werden folglich noch nicht aktiviert oder durch Akzeptorzustände kompensiert. Weiterhin wird aus dem linearen Fit eine Konstante von  $5.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ermittelt, was als unbeabsichtigte Hintergrunddotierung verstanden wird. Diese ist durch die Wachstumsparameter und Wahl der Präkursoren, sowie Reinheit der Wachstumskammer gegeben. Um  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten mit Dotierungen von  $n_{T=300\text{ K}} = 5 \cdot 10^{15}$  bis  $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  [27] herstellen zu können, müssen die Wachstumsumstände überarbeitet werden.

Die Dotierung hat einen unmittelbaren Einfluss auf die Beweglichkeit im  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Die Donator- und Akzeptordichte begünstigt Streuung an ionisierten und neutralen Störstellen. Um den Einfluss der Dotierung auf die Beweglichkeit bei Raumtemperatur abschätzen zu können, wird der in Abb. 8.2 (b) gefundene Zusammenhang zwischen Ladungsträger- und Donatordichte genutzt, um für verschiedene Kompensationsgrade ( $K = 1 \text{ \%}$ ,  $5 \text{ \%}$ ,  $10 \text{ \%}$ ,  $20 \text{ \%}$  und  $30 \text{ \%}$ ) die maximale Beweglichkeit durch Streuung an ionisierten und neutralen Störstellen bei Raumtemperatur zu berechnen. Das Ergebnis ist in Abb. 8.3 dargestellt.

In (a) sind die einzelnen Komponenten als Funktion der Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur  $n_{T=300\text{ K}}$  gezeigt. Für die gepunktete Linie, welche den Einfluss der polaren optischen Phononen angibt, wird ein konstanter Wert von  $\mu = 158 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  verwendet. Das entspricht dem höchsten in dieser Arbeit ermittelten Wert und ist mit einer mittleren Energie der optischen Phononen von  $E_{\text{POP}} = 42 \text{ meV}$  gleichzusetzen. Betrachtet man zunächst den Einfluss der ionisierten Störstellen, ist eine Verringerung der Beweglichkeit mit höherer Kompensation zu beobachten. Das entspricht der Erwartung, da mehr Donatoren ionisiert werden müssen um die gleiche Ladungsträgerdichte erzeugen zu können und somit die Dichte der ionisierten Störstellen steigt. Entsprechend gegenläufig nimmt die Streuung an neutralen Störstellen mit höherer Kompensation ab. Weiterhin ist erkennbar, dass je nach Kompensation, die Beschränkung der Beweglichkeit durch ionisierte und

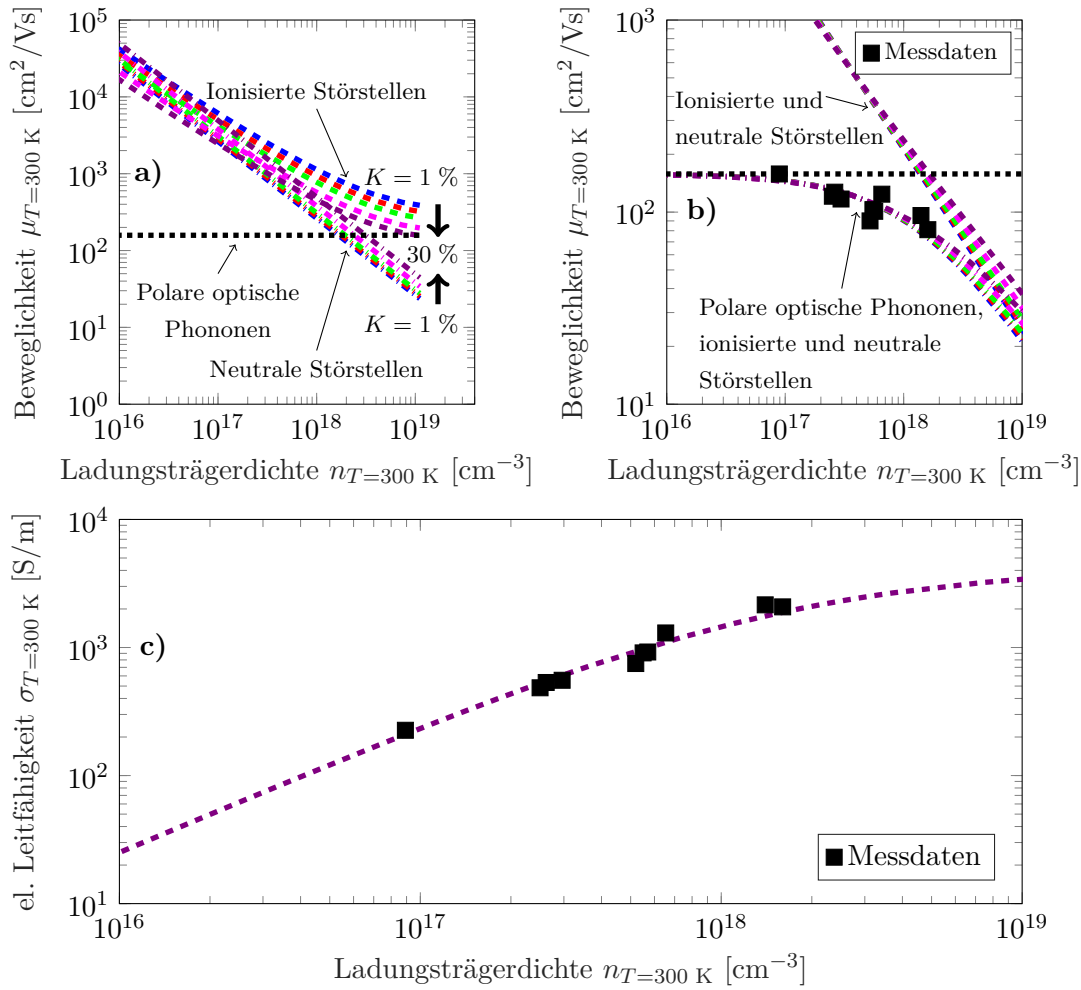


Abbildung 8.3: Beweglichkeit  $\mu_{T=300\text{ K}}$  ((a) und (b)), sowie elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_{T=300\text{ K}}$  (c) als Funktion der Ladungsträgerdichte  $n_{T=300\text{ K}}$  bei Raumtemperatur. Die Donatordichte wird über den in Abb. 8.2 (b) bestimmten Zusammenhang ermittelt. In (a) ist der in dieser Arbeit ermittelte Maximalwert für Streuung an polaren optischen Phononen ( $\mu = 158\text{ cm}^2/\text{Vs}$ , gepunktete Linie) sowie die maximale Beweglichkeit für Streuung an ionisierten (gestrichelte Linie) und neutralen Störstellen (Punkt-Strich-Linie) für Kompensationsgrade von  $K = 1\%$ ,  $5\%$ ,  $10\%$ ,  $20\%$  und  $30\%$  dargestellt. In (b) ist die Kombination ionisierter und neutraler Störstellen (gestrichelte Linie), sowie polarer optischer Phononen, ionisierter und neutraler Störstellen (Punkt-Strich-Linie) mit den ermittelten Messdaten (Punkte) gezeigt. In (c) ist die daraus ermittelte theoretische el. Leitfähigkeit für einen Kompensationsgrad  $K = 1\%$  zusammen mit experimentellen Daten dieser Arbeit abgebildet.



neutrale Störstellen schon bei Ladungsträgerdichten von  $n \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  in der gleichen Größenordnung wie bei den polaren optischen Phononen ist.

Das Zusammenspiel der drei Streumechanismen ist in [8.3](#) (b) detaillierter zu erkennen. Hier wird über die Matthiessensche Regel (Gl. [\(2.4\)](#)) die Kombination von ionisierter und neutraler Störstellenstreuung (gestrichelte Linie), sowie die Kombination polarer optischer Phononen mit ionisierter und neutraler Störstellenstreuung (Punkt-Strich-Linie) berechnet und als Funktion der Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur  $n_{T=300 \text{ K}}$  abgebildet. Zusätzlich werden die experimentellen Messdaten verschiedener  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Proben aus dieser Arbeit aufgetragen (Punkte). Es ist zu erkennen, dass die Kombination der ionisierten und neutralen Störstellenstreuung relativ kleine Änderungen durch den Kompensationsgrad erfahren. Somit lässt sich aus dem Raumtemperaturwert der Beweglichkeit auch bei hohen Ladungsträgerdichten keine Aussage über das Verhältnis der Akzeptor- zu Donatordichten treffen. Hierfür ist eine Analyse der Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte notwendig. Weiterhin fällt auf, dass die Beweglichkeit für Ladungsträgerdichten  $n \geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  durch den Einfluss der ionisierten und neutralen Störstellen unter den Maximalwert fällt, welcher durch polare optische Phononen gegeben ist. Die ermittelten Messdaten bestätigen hierbei den theoretisch ermittelten Verlauf.

In dieser Diskussion wird der Einfluss der polaren optischen Phononen als konstant betrachtet. Das entspricht einer Näherung. Verschiedene Arbeiten [\[26, 172\]](#) haben gezeigt, dass sich die mittlere Energie der polaren optischen Phononen mit der Ladungsträgerdichte ändert. Diese Erkenntnis konnte in dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden, da die Spannweite der Ladungsträgerdichte bei den untersuchten Proben nur eine Größenordnung aufweist und somit zu gering ist, um eine Systematik zwischen mittlerer polarer optischer Phononenenergie und Ladungsträgerdichte zu bestimmen.

In Abb. [8.3](#) (c) wird die elektrische Leitfähigkeit für einen Kompensationsgrad von  $K = 1 \%$  unter Berücksichtigung von ionisierter und neutraler Störstellenstreuung, sowie Streuung an polaren optischen Phononen bei Raumtemperatur als Funktion der Ladungsträgerdichte berechnet und dargestellt (gestrichelte Linie). Zusätzlich sind die in dieser Arbeit ermittelten Messdaten von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Volumenmaterial und dicken Schichten mit Stufenflusswachstum aufgetragen, da Streuung an zweidimensionalen Gitterfehlern nicht berücksichtigt wird. Es ist zu erkennen, dass die theoretische Kurve die experimentellen Daten gut reproduziert. Daher erlaubt die theoretische Kurve eine Vorhersage für die elektrische Leitfähigkeit von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  bei niedrigen und hohen Ladungsträgerdichten.

### **Einfluss der Grenzflächen auf die Beweglichkeit dünner, epitaktischer $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten**

Der Einfluss der Grenzflächen auf die Ladungsträgerbeweglichkeit in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten stellt einen wichtigen Aspekt für die Umsetzung von Bauelementen für die Hochleistungselektronik dar. Dabei müssen die Grenzflächen der Schicht zum Substrat und der Umgebung, ebenso wie ausgedehnte zweidimensionale Gitterfehler betrachtet werden. Weiterhin muss die Dicke der Schicht berücksichtigt werden, da eine Verringerung der Schichtdicke zu einer Erhöhung des Verhältnisses von Oberfläche zum Volumen führt und die Grenzflächen zum Substrat und der Umgebung einen größeren Einfluss auf den Ladungsträgertransport haben. Ist die Dichte an zweidimensionalen Gitterfehlern in der Nähe der Grenzflächen



durch Rauigkeit oder Fehlern im Substrat erhöht, so wächst auch dieser Einfluss mit abnehmender Schichtdicke.

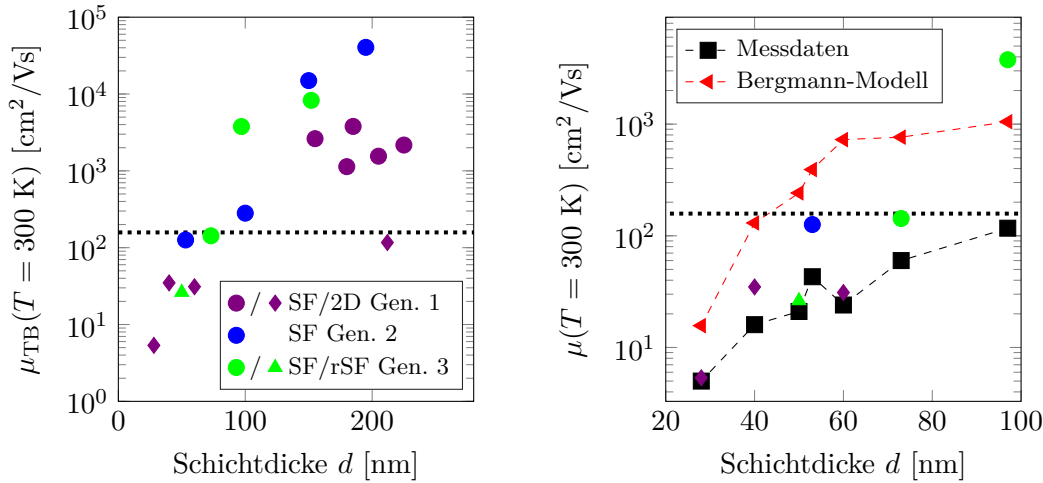


Abbildung 8.4: (a) Beitrag der Streuung an Potentialbarrieren zur Beweglichkeit bei  $T = 300 \text{ K}$  für  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten. Es wird zwischen Schichten mit Stufenfluss- (SF, Kreis), rauem Stufenfluss- (rSF, Dreieck) und zweidimensionalem Inselwachstum (2D, Diamant), sowie Schichten der ersten (violett), zweiten (blau) und dritten (grün) Generation unterschieden. (b) Vergrößerung der Darstellung aus (a) für  $d \leq 100 \text{ nm}$ . Zusätzlich sind die gemessenen Beweglichkeiten bei  $T = 300 \text{ K}$  (schwarze Quadrate) und nach dem Bergmann-Modell [148, 173] mit einem Spekularitätsparameter  $A = 0.02$  berechneten Beweglichkeiten (rote Dreiecke) dargestellt. Die gepunktete Linie in (a) und (b) zeigt die in dieser Arbeit höchste in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  bestimmte Beweglichkeit an.

In der Arbeit von Ahrling, *et al.* [148] wurde der Einfluss der Schichtdicke auf den elektrischen Transport in dünnen  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten diskutiert. Zur Zeit der Erstellung der Studie waren die Streuprozesse in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  noch nicht eindeutig geklärt. In verschiedenen vorangegangenen Untersuchungen an  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Volumenmaterial wurde beispielsweise der polare Charakter der optischen Phononen und die Streuung an zweidimensionalen Gitterfehlern nicht berücksichtigt [33, 160]. Seitdem gab es verschiedene experimentelle und theoretische Arbeiten, welche gezeigt haben, dass Streuung an polaren optischen Phononen [26, 103, 104, 161] und planaren Defekten [112] konsequent berücksichtigt werden müssen. In der Arbeit von Ahrling, *et al.* [148] wurde die Streuung an neutralen Störstellen und polaren optischen Phononen, sowie akustischer Phononen aufgrund vereinfachter Annahmen nicht berücksichtigt. Es wurde versucht, die Abweichung der gewählten Modelle (ionisierte Störstellen und optische Phononen) von den Messdaten durch selektive Anwendung der Streuung an Zwillingsgrenzen (twin boundaries) und dem Bergmann Modell [173] zu erklären. Das gelang im Rahmen der Analyse gut. Weiterhin wurde seitdem der Wachstumsprozess der  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten verbessert, so dass in der vorliegenden Arbeit zusätzlich Schichten mit höherer kristalliner Qualität untersucht werden. Damit stellt die

Arbeit von Ahrling, *et al.* den Startpunkt für die Untersuchung der Transportphänomene in dünnen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten dar.

Im Vergleich zur Arbeit von Ahrling, *et al.* [148] werden in dieser Arbeit die Größeneffekte (*finite size effects*) und das Bergmann-Modell nicht berücksichtigt. Der Grund ist anhand von Abbildung 8.4 zu verstehen. In 8.4 (a) ist die durch Streuung an planaren Defekten verursachte maximale Beweglichkeit bei 300 K als Funktion der Schichtdicke für dünne GaO Schichten mit Stufenflusswachstum (SF, Kreis), rauem Stufenflusswachstum (rSF, Dreieck) und zweidimensionalem Inselwachstum (2D, Diamant) für die Schichten der ersten (violett), zweiten (blau) und dritten (grün) Generation dargestellt. Für die Berechnung der Daten wurde die Streuung an polaren optischen Phononen, akustischen Phononen, ionisierten und neutralen Störstellen berücksichtigt. Die gepunktete Linie zeigt den in dieser Arbeit gefundenen Maximalwert der Beweglichkeit für  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 300 K an. Zunächst fällt auf, dass unabhängig von der Schichtdicke die maximale Beweglichkeit durch Streuung an Potentialbarrieren bei Schichten mit zweidimensionalem Inselwachstum (Diamant), bzw. rauem Stufenflusswachstum (Dreieck) aufgrund der entstandenen Grenzflächen in der Schicht stark reduziert ist. Schichten mit Stufenflusswachstum (Kreis) zeigen im Vergleich immer eine höhere Beweglichkeit.

Betrachtet man weiterhin die dicken Schichten mit  $d > 100$  nm, so erkennt man, dass die Daten für die Schichten der Generation 2 und 3 einen geringeren Einfluss durch Streuung an Potentialbarrieren aufweisen als die Schichten der ersten Generation. Der Wachstumsprozess bei den späteren Generationen 2 und 3 wurde verbessert, wodurch eine höhere Kristallqualität im Vergleich zur ersten Generation vorhanden ist und die Streuung an Potentialbarrieren höhere Beweglichkeiten zulässt.

Gleichzeitig kann für alle Schichten eine systematische Abnahme der durch Potentialbarrieren maximal zulässigen Beweglichkeit mit abnehmender Schichtdicke beobachtet werden. Für neuere Schichten (Generation 2 und 3) ist dies zu höheren Grenzwerten verschoben. Damit ist ein Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Streuung an Potentialbarrieren ersichtlich.

In 8.4 (b) sind die Daten aus 8.4 (a) für  $d < 100$  nm gezeigt. Zusätzlich ist die gemessene Beweglichkeit bei 300 K (schwarze Quadrate), sowie die berechnete Beweglichkeit nach dem Bergmann-Modell (rote Dreiecke) mit einem Spekularitäts-Parameter  $A = 0.02$  (Vergleich [148]) als Funktion der Schichtdicke gezeigt. Die Beweglichkeit nach dem Bergmann-Modell liegt deutlich über den experimentellen Daten. Die experimentellen Daten werden besser durch die Streuung an Potentialbarrieren beschrieben und erklären diese sehr gut, wenn die verbliebenen Streumechanismen ebenfalls berücksichtigt werden (Vergleich Kap. 6.6).

Damit ist ein Zusammenhang zwischen der Schichtdicke der  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten und der Streuung an Potentialbarrieren gezeigt. Bei diesen Potentialbarrieren muss es sich nicht um ausgedehnte Gitterfehler in der Schicht handeln, da das Modell ebenfalls Streuung durch Grenzflächen abdeckt. Die Grenzflächen können am Übergang zum Substrat und der Oberfläche zur Streuung der Ladungsträger beitragen.

Der Beitrag der Streuung der Oberfläche lässt sich beim Vergleich verschiedener  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten durch die Rauigkeit klassifizieren. Eine Quantifizierung des Beitrags der Substratgrenzfläche ist komplizierter. Bei der Ursache kann es sich um aus dem Substrat vererbte Gitterfehler und schlechtes Wachstum der ersten Lagen handeln. Wie von

Fiedler, *et al.* [112] diskutiert, können Gitterfehler beim MOVPE Wachstum entstehen und ausheilen. So ist es wahrscheinlich das Substrat-induzierte Gitterfehler in der Schicht ab einer gewissen Schichtdicke ausheilen. Dadurch nimmt die Beweglichkeit bei dicken Schichten tendenziell zu.

Der Einfluss durch Größeneffekte auf die Beweglichkeit kann hiermit nicht ausgeschlossen werden. Es wird davon ausgegangen, dass diese Einflüsse erst dominant werden, wenn die Schichten nahezu keine Defekte, sowie geringere Schichtdicken aufweisen und tendenziell höhere Beweglichkeiten zulassen als hier experimentell ermittelt werden.

### 8.3 Analyse des Einflusses der elektrischen Eigenschaften auf die thermoelektrischen Eigenschaften in epitaktischen $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten

Die systematische Analyse der elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften verschiedener  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Volumenkristalle und dünnen Schichten zeigen, dass sowohl das reduzierte chemische Potential  $\eta$ , als auch der Streufaktor  $r$  unterschiedliche Beträge und Temperaturabhängigkeiten aufweisen. Der direkte Zusammenhang des reduzierten chemischen Potentials mit der Ladungsträgerdichte erklärt die beobachtete Systematik recht einfach. Je nach der Höhe der Dotierung, rückt das chemische Potential näher an die Leitungsbandunterkante heran. Das führt zu einer Verringerung des reduzierten chemischen Potentials und damit zu einem verminderten Beitrag zum Seebeck-Koeffizienten. Bezüglich des Streufaktors wird sowohl ein Einfluss der Dotierung, als auch der Wachstumsbedingungen und Schichtdicke ermittelt. Das Einbringen von Punkt-Defekten und zweidimensionalen Gitterfehlern sorgt für eine Änderung der dominanten Streumechanismen und damit für eine Änderung des Streuparameters.

In Abb. 8.5 ist der Streuparameter für verschiedene Temperaturen zweier exemplarischer  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten gezeigt. In (a) ist eine niedrigerer dotierte Schicht mit hoher Beweglichkeit und in (b) eine höhere dotierte Schicht mit leicht verringerter Beweglichkeit abgebildet. Neben den gesamten Streuparametern (durchgezogene blaue Linie) sind auch die Temperaturabhängigkeiten der einzelnen Streumechanismen dargestellt. Die Streuung an ionisierten Störstellen (rote gestrichelte Linie), neutralen Störstellen (grüne gestrichelte Linie) und akustischen Phononen (schwarze gestrichelte Linie) weisen konstante Energieabhängigkeiten der Streuzeiten auf. Daraus resultieren die hier gezeigten konstanten Streuparameter. Bei der Streuung an Potentialbarrieren (gelbe Punkt-Strich-Linie) und polaren optischen Phononen (violette gepunktete Linie) liegt eine exponentielle Abhängigkeit der Ladungsträgerenergie mit der Streuzeit vor. Zusätzlich wird diese Abhängigkeit durch die Barrierenhöhe bzw. mittlere Energie der polaren optischen Phononen bestimmt. Da diese Parameter in den Schichten unterschiedlich sind, ist eine Änderung des Einflusses der Potentialbarrieren und polaren optischen Phononen zu beobachten. Allgemein lässt sich festhalten, dass ein höherer Beitrag an ein- und zweidimensionalen Defekten den Streuparameter und damit auch den Seebeck-Koeffizienten erhöht.

Phänomenologisch lässt sich der Einfluss des Streumechanismus auf den Seebeck-Koeffizienten ebenfalls verstehen. Der Seebeck-Koeffizient ist das Ergebniss einer Ladungstrennung in einem Material aufgrund einer Temperaturdifferenz. Die Ladungsträger erhalten am

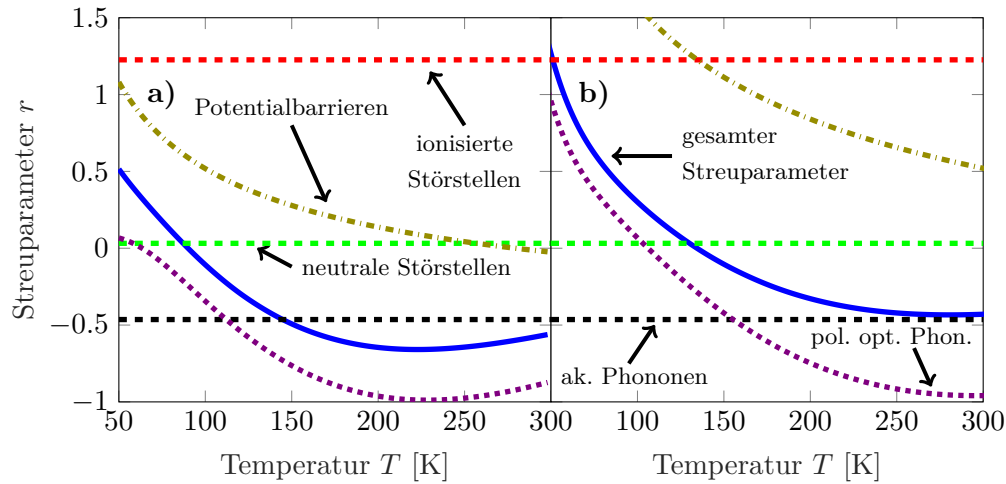


Abbildung 8.5: Streuparameter  $r$  als Funktion der Temperatur  $T$  für eine  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht mit niedrigerer Dotierung und hoher Beweglichkeit (a) sowie höherer Dotierung und leicht geringerer Beweglichkeit (b). Gezeigt ist der Streuparameter für die Streuung an ionisierten Störstellen (rot gestrichelte Linie), neutralen Störstellen (grün gestrichelte Linie) sowie akustischen Phononen (schwarz gestrichelte Linie). Weiterhin ist der Streuparameter für die Streuung an Potentialbarrieren (gelbe Punkt-Strich-Linie) und polar optischen Phononen (violet gepunktete Linie), sowie der gesamte Streuparameter (blaue durchgezogene Linie) abgebildet.

warmen Ende eine höhere thermische Energie und diffundieren zum kalten Ende. Treffen die Ladungsträger während der Diffusion auf eine Potentialbarriere, können sie durch diese tunneln, wobei die Amplitude der Wellenfunktion abnimmt. Da die Tunnelwahrscheinlichkeit durch eine Energiebarriere sowohl von der Höhe und Breite der Barriere, als auch der Energie des betrachteten Teilchens und dessen Amplitude der Wellenfunktion abhängt, ist die Rückstreu- bzw. Rücktunnelwahrscheinlichkeit des Ladungsträgers nach dem Tunnelprozess verringert. Das fördert die Ladungstrennung und steigert damit den Betrag des Seebeck-Koeffizienten. Mit abnehmender Temperatur wird der Effekt stärker, da zum einen die Fermi-Verteilung schärfer wird und es eine kleinere Verteilung der Ladungsträgerenergie gibt und zum anderen die Energie der Ladungsträger abnimmt.

Die Wechselwirkung mit polaren optischen Phononen steigt hingegen mit höherer Ladungsträgerenergie und Temperatur und ist von inelastischer Natur. Das bedeutet, dass die Ladungsträger am warmen Ende eher mit den polaren optischen Phononen wechselwirken und dabei einen Teil ihrer Energie auf die Phononen transferieren als am kalten Ende. Dadurch sinkt die Diffusionswahrscheinlichkeit der Ladungsträger vom warmen zum kalten Punkt. Die Ladungstrennung nimmt ab und der Betrag des Seebeck-Koeffizient wird geringer. Mit abnehmender Wechselwirkungswahrscheinlichkeit bei tieferen Temperatur nimmt der Effekt ab und kann sich ähnlich zum Phonon-Drag-Effekt sogar umkehren und positiv auf die Ladungsträgertrennung auswirken.

Die Wechselwirkung mit akustischen Phononen, neutralen Störstellen und ionisierten Stör-

stellen weisen konstante Streuparameter auf, da die Wechselwirkungsrate nur mit der Energie der Ladungsträger zusammenhängt. Im Falle akustischer Phononen kommt es zu einer Rückstreuung der Ladungsträger, was die Trennung der Ladungsträger behindert und den Seebeck-Koeffizienten verringert. Die Wechselwirkung mit neutralen Störstellen ist unabhängig von der Ladungsträgerenergie und bei ionisierten Störstellen ist die Streuung stärker je geringer die Energie der Ladungsträger ist. Daher fördert Streuung an ionisierten Störstellen die Ladungstrennung, da die Rückstreuwahrscheinlichkeit der Elektronen am kalten Ende höher ist als am warmen.

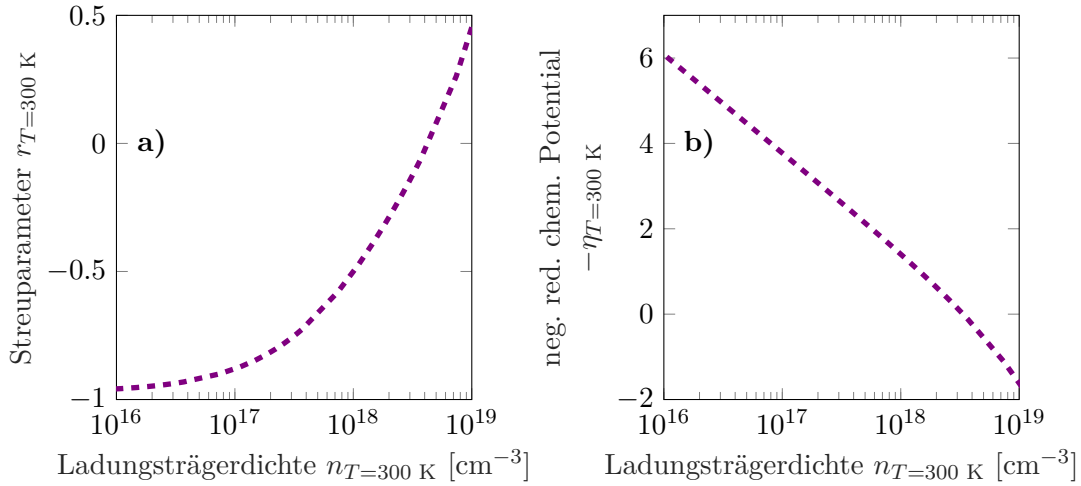


Abbildung 8.6: Streuparameter  $r_{T=300\text{ K}}$  (a) und reduziertes chemisches Potential  $-\eta_{T=300\text{ K}}$  (b) als Funktion der Ladungsträgerdichte  $n_{T=300\text{ K}}$  bei Raumtemperatur für einen Kompensationsgrad von  $K = 1\%$ . Die Donatordichte wird über den in Abb. 8.2 (b) gefundenen Zusammenhang bestimmt. Der Streuparameter  $r$  berücksichtigt den Einfluss von Streuung an ionisierte Störstellen, neutralen Störstellen und polaren optischen Phononen.

Die Untersuchung des Einflusses der Dotierung auf den Seebeck-Koeffizienten zeigt eine deutliche Systematik. Durch das Verständnis der Abhängigkeit des Streuparameters  $r$  und des reduzierten chemischen Potentials  $\eta$  kann für den diffusiven Teil des Seebeck-Koeffizienten eine Vorhersage für die Raumtemperaturwerte durchgeführt werden. Die Änderungen des Streuparameters  $r_{T=300\text{ K}}$  und des reduzierten chemischen Potentials  $\eta_{T=300\text{ K}}$  als Funktion der Ladungsträgerdichte  $n_{T=300\text{ K}}$  bei Raumtemperatur sind in Abb. 8.6 (a) und (b) dargestellt. Die Donatordichte wird über den in Abb. 8.2 (b) gefundenen Zusammenhang bestimmt und ein Kompensationsgrad  $K = 1\%$  angenommen. Für den Streuparameter wird der Einfluss von Streuung an ionisierte Störstellen, neutralen Störstellen und polaren optischen Phononen berücksichtigt.

Betrachtet man zunächst den Streuparameter, so ist eine deutliche Änderung von Werten zwischen  $r_{T=300\text{ K}} = -1$  bis  $0.5$  in Abhängigkeit verschiedener Ladungsträgerdichten zu beobachten. Durch den größeren Einfluss von ionisierter und neutraler Störstellenstreuung bei höheren Ladungsträgerdichten nimmt der Streuparameter stetig zu. Dabei ist bei in dieser Arbeit typischen Ladungsträgerdichten von  $n_{T=300\text{ K}} = 4 \cdot 10^{17}$  bis  $2 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  eine

Änderung von  $r_{T=300\text{ K}} = -0.7$  bis  $-0.3$  zu beobachten. Demzufolge ist der Einfluss der Dotierung nicht nur auf das reduzierte chemische Potential beschränkt.

Das reduzierte chemische Potential ändert sich für die betrachteten Ladungsträgerdichten deutlich stärker, wie in Abb. 8.6 (b) zu sehen ist. Hier ist  $-\eta_{T=300\text{ K}}$  dargestellt, welches zum Streuparameter addiert den diffusiven Teil des Seebeck-Koeffizienten bestimmt. In der Darstellung ist erkennbar, dass sich das reduzierte chemische Potential zwischen  $-\eta_{T=300\text{ K}} = 6$  bis  $-2$  verändert und somit den Seebeck-Koeffizienten stärker beeinflusst. Diese Erkenntnis wird im kommenden Abschnitt detaillierter diskutiert. Zu beachten ist, dass diese Vorhersage den zulässigen Bereich überschreitet, da die hier angewendeten Modelle für die Beschreibung der Ladungsträgerstreuung nur für nicht-entartete Halbleiter gelten. Oberhalb einer kritischen Ladungsträgerdichte geht der Halbleiter in den entarteten Zustand über und die Wechselwirkung der Ladungsträger mit Phononen und Defekten folgen anderen Gesetzmäßigkeiten. Für den Fall von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ist der Übergang zum entarteten Halbleiter bei einer Ladungsträgerdichte von  $n_{\text{crit.}} \approx 2.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  zu erwarten [162].

## 8.4 Diskussion der thermoelektrischen Eigenschaften oxidischer Halbleiter

Die umfassende Analyse und das Verständnis der Ergebnisse für die elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Materialien  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  erlauben einen Vergleich mit anderen oxidischen Halbleitern um eine Einordnung für deren Bedeutung in der Thermoelektrik vorzunehmen. Zusätzlich wird eine Änderung des Seebeck-Koeffizienten durch eine Veränderung der Schichtdicke in dünnen  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten beobachtet. Diese gibt zum einen Hinweise auf eine veränderte Wärmeleitung in den dünnen  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten im Vergleich zum Volumenmaterial und ermöglicht eine Änderung der thermoelektrischen Eigenschaften durch das Wachstum.

### Einfluss der Dotierung auf den Seebeck-Koeffizienten und Power-Faktor

Eine wichtige thermoelektrische Kenngröße ist der Power-Faktor  $\sigma S^2$ , welcher sich aus der elektrischen Leitfähigkeit und dem Seebeck-Koeffizienten zusammen setzt. Mit den gefundenen Zusammenhängen der elektrischen Leitfähigkeit und dem diffusiven Teil des Seebeck-Effekts, lassen sich theoretische Werte finden und mit den experimentellen Daten vergleichen. Dies ist in Abb. 8.7 dargestellt. Zusätzlich werden Daten aus der Literatur für  $\text{In}_2\text{O}_3$  von Preissler, *et al.* [174] und Guilmeau, *et al.* [175] gezeigt.

Betrachtet man zunächst die Daten für den Seebeck-Koeffizient  $S_{T=300\text{ K}}$  als Funktion der Ladungsträgerdichte  $n_{T=300\text{ K}}$  bei Raumtemperatur in Abb. 8.7 (a), so fällt auf, dass die Werte alle einem Trend folgen und ähnliche Seebeck-Koeffizienten bei gleichen Ladungsträgerdichten aufweisen. Beginnend bei niedrigen Ladungsträgerdichten  $n_{T=300\text{ K}} = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  beträgt der Seebeck-Koeffizient  $S_{T=300\text{ K}} = -600 \mu\text{V/K}$  und nähert sich  $S_{T=300\text{ K}} = 0 \mu\text{V/K}$  bei  $n_{T=300\text{ K}} \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  an. Daraus wird geschlussfolgert, dass bei den betrachteten oxidischen Halbleitern keine großen Unterschiede hinsichtlich der effektiven Masse ( $m_{\text{In}_2\text{O}_3}^* = (0.30 \pm 0.03) m_e$  [174]) und den Streumechanismen im Material bestehen. Da auch die Daten für  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  in diesem Trend liegen, kann davon

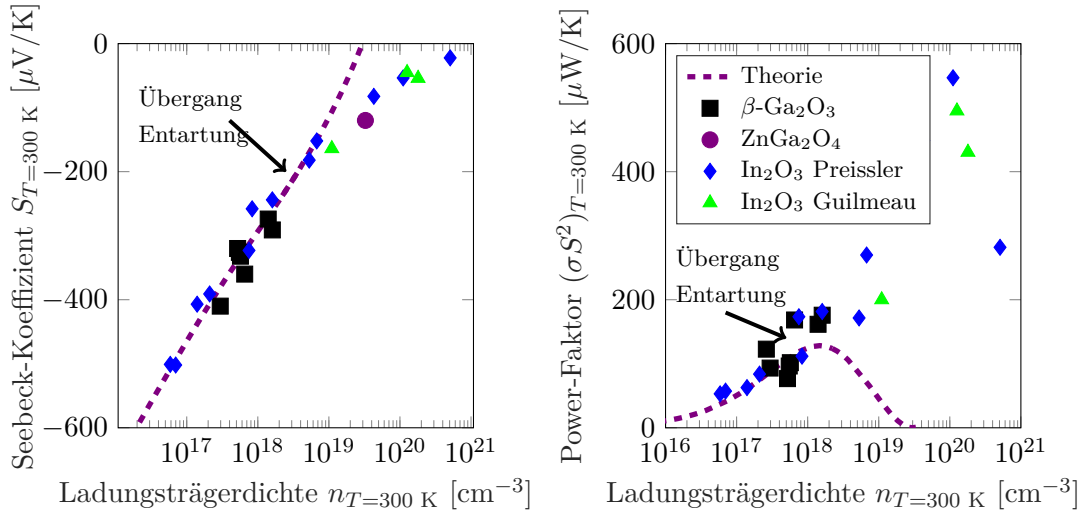


Abbildung 8.7: Seebeck-Koeffizient  $S_{T=300\text{ K}}$  (a) und Power-Faktor  $(\sigma S^2)_{T=300\text{ K}}$  (b) als Funktion der Ladungsträgerdichte  $n_{T=300\text{ K}}$  bei Raumtemperatur. In beiden Abbildungen sind die Ergebnisse für  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  aus dieser Arbeit, sowie für  $\text{In}_2\text{O}_3$  von Preissler, *et al.* [174] und Guilmeau, *et al.* [175] dargestellt. Die theoretischen Kurven entsprechen den Überlegungen und Herleitungen aus Abb. 8.6 und 8.3 (c) für  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

ausgegangen werden, dass  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ebenfalls eine effektive Masse in der Größenordnung  $\Theta(m_{\text{ZnGa}_2\text{O}_4}^*) \approx 0.3 m_e$  aufweist. Weiterhin unterstützt das die These, dass in  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  bei Raumtemperatur Streuung an polaren optischen Phononen und ionisierten Störstellen die Ladungsträgerbeweglichkeit limitiert, da dieser Streumechanismus ebenfalls in  $\text{In}_2\text{O}_3$  mit vergleichbarer Ladungsträgerdichte gefunden wurde [174].

Die theoretische Fit-Kurve beschreibt die experimentellen Daten gut. Der Phonon-Drag Anteil ist bei den betrachteten Proben bei Raumtemperatur vernachlässigbar, weswegen der diffusive Anteil des Seebeck-Koeffizienten bis zu einer kritischen Ladungsträgerdichte  $n_{\text{crit.}} \approx 2.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ein hinreichend gutes Modell für die Voraussage des Seebeck-Koeffizienten darstellt.

Ein ähnliches Bild ergibt sich, wenn man den Power-Faktor  $(\sigma S^2)_{T=300\text{ K}}$  als Funktion der Ladungsträgerdichte  $n_{T=300\text{ K}}$  bei Raumtemperatur für die verschiedenen oxidischen Halbleiter betrachtet. Das ist in Abb. 8.7 (b) gezeigt. Auch hier folgt der Power-Faktor trotz der unterschiedlichen Materialien einem gleichen Trend. Bei niedrigen Ladungsträgerdichten ist der Wert vergleichsweise klein und nimmt mit höheren Ladungsträgerdichten zu. Bei  $n_{T=300\text{ K}} \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  scheint der Power-Faktor ein Maximum auszubilden und für höhere Ladungsträgerdichten wieder abzunehmen. Diese Betrachtung führt zu zwei Schlussfolgerungen. Zum einen ist kein Unterschied im Power-Faktor der betrachteten oxidischen Halbleiter zu erwarten, insofern sie vergleichbar dotiert werden. Zum anderen gibt es ein Maximum des Power-Faktors, welches vermutlich bei einer Raumtemperaturladungsträgerdichte von  $n_{T=300\text{ K}} \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  zu erwarten ist. Die Bedeutung der verschiedenen



Materialien für die transparente Thermoelektrik wird daher eher durch andere Faktoren, wie die Wärmeleitfähigkeit, Verfügbarkeit und dem Aufwand in der Herstellung bestimmt werden.

### Phonon-Drag-Effekt im Volumenmaterial und dünnen Schichten

In allen thermoelektrisch charakterisierten oxidischen Halbleitern, welche in dieser Arbeit untersucht werden, wird ein bedeutender Beitrag des Phonon-Drag-Effekts zum Seebeck-Koeffizient bei tieferen Temperaturen beobachtet. Im Falle von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ist der Beitrag bei  $T = 50\text{ K}$  zwischen  $S_{\text{PD}} = -300$  bis  $-700\text{ }\mu\text{V/K}$  für dicke Schichten und Volumenmaterial. Bei dünnen Schichten wird eine deutliche Steigerung festgestellt, so dass hier Beiträge von mehreren  $\text{mV/K}$  vorliegen.

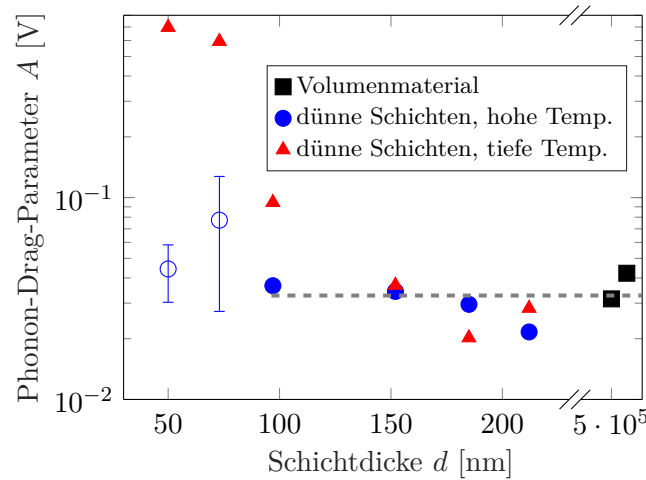


Abbildung 8.8: Phonon-Drag-Parameter  $A$  (Vergleich Abb. 6.24) als Funktion der Schichtdicke  $d$  für  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten und Volumenmaterial. Es wurde zwischen den Phonon-Drag-Fits bei tiefen ( $T \leq 150\text{ K}$ ) und hohen ( $T \geq 150\text{ K}$ ) Temperaturen unterschieden. Der Phonon-Drag-Parameter vergrößert sich um mehr als einen Faktor 10 bei den dünnsten Schichten bei tiefen Temperaturen im Vergleich zu Raumtemperatur. Die dünnsten Schichten werden im Bereich hoher Temperaturen sehr gut durch den Thermodiffusionsanteil beschrieben, wodurch der Phonon-Drag-Parameter nur mit großer Unsicherheit bestimmt werden kann. Die gestrichelte Linie zeigt den Grenzwert für dicke Schichten bzw. Volumenmaterial und hohe Temperaturen  $A = (0.033 \pm 0.007)\text{ V}$  an.

In Abb. 8.8 (a) ist der Phonon-Drag-Parameter  $A$  (Vergleich Abb. 6.24) als Funktion der Schichtdicke für  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten und Volumenmaterial für die Schichten mit der höchsten Beweglichkeit dargestellt. Da bei den dünnsten Schichten mit  $d \leq 97\text{ nm}$  der Phonon-Drag-Parameter temperaturabhängig bestimmt wurde, wird dieser hier für hohe ( $T \geq 150\text{ K}$ ) und tiefe ( $T \leq 150\text{ K}$ ) Temperaturen für alle Schichten unterschieden.

Es ist zu erkennen, dass der Phonon-Drag-Parameter für Volumenmaterial und dünne



Schichten bei  $T \geq 150$  K einen Wert von  $A = (0.033 \pm 0.007)$  V annimmt. Bei den dünnsten Schichten mit  $d \leq 97$  nm und  $T \leq 150$  K ist eine stete Zunahme von  $A$  mit abnehmender Schichtdicke zu beobachten, so dass der Tieftemperaturwert bei  $d = 50$  nm um einen Faktor  $\approx 10$  im Vergleich zum Wert bei hohen Temperaturen erhöht ist. Diese beobachtete Änderung lässt sich verstehen, wenn man die zugehörige Theorie betrachtet. Nach [167][176], kann der Phonon-Drag-Beitrag zum Seebeck-Koeffizienten über

$$S_{\text{PD}} = -\frac{v}{T} \frac{f}{\mu} \Lambda_{\text{Ph.}} = \frac{m^* v^2}{eT} \cdot \frac{\tau_{\text{Ph.}}}{\tau_{\text{El.-Ph.}}} \quad (8.1)$$

mit der Schallgeschwindigkeit  $v$ , der Temperatur  $T$ , der gewichteten Streurate  $\frac{f}{\mu}$  für Elektron-Phonon-Streuprozesse und der mittleren freien Weglänge der Phononen  $\Lambda_{\text{Ph.}}$ , bzw. der mittleren Streuzeit für Phonon-Phonon-Wechselwirkung  $\tau_{\text{Ph.}}$  und Elektron-Phonon-Streuung  $\tau_{\text{El.-Ph.}}$  berechnet werden. Hier müssen vor allem die langwelligen akustischen Phonon berücksichtigt werden, welche den Phonon-Drag-Effekt verursachen.

Der Phonon-Drag-Parameter  $A$  ist somit direkt Proportional zu dem Verhältnis der mittleren freien Weglänge der Phononen und der mittleren freien Weglänge der Elektronen durch Phononenstreuung, bzw. zu dem Verhältnis der jeweiligen Streuzeiten. Eine Änderung des Phonon-Drag-Parameters  $A$  wird durch die Änderung des Verhältnisses der Streuzeiten  $\frac{\tau_{\text{Ph.}}}{\tau_{\text{El.-Ph.}}}$  bestimmt. Das kann entweder durch eine Änderung der Elektron-Phonon- oder der Phononenstreuung bewirkt werden.

Wie in Abb. 8.8 zu erkennen ist, ist der Phonon-Drag-Parameter für Schichten mit  $d \geq 100$  nm im Vergleich zu den Werten des Volumenmaterials leicht verringert. Die Verringerung wird auf eine leichte Zunahme der Phononenstreuung (und damit Abnahme der Phononenstreuzeit  $\tau_{\text{Ph.}}$ ) durch die Dotierung und Gitterfehler in den epitaktischen Schichten zurückgeführt. Bei den Schichten mit  $d \leq 100$  nm kann bei tiefen Temperaturen ( $T \leq 150$  K) eine Zunahme des Phonon-Drag-Parameters um mehr als eine Größenordnung im Vergleich zum Volumenmaterial beobachtet werden.

Die Zunahme des Phonon-Drag-Parameters  $A$  in den dünnsten Schichten wird auf eine Änderung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung und Phononstreuung zurückgeführt. Durch die Reduzierung der Schichtdicke kommt es zu zwei Effekten. Zum einen nimmt die Phonon-Umklapp-Streuung in der elektrisch aktiven Schicht ab, da die Schichtdicke in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der akustischen Phononen liegt [18][19] und somit die Wahrscheinlichkeit für Umklapp-Streuung sinkt. Zusätzlich sinkt die Wechselwirkung der Phononen in der Schicht mit Phononen vertikal zur Schicht. Das kann als Übergang von drei- zu zweidimensionalem Phononentransport in der elektrisch aktiven Schicht verstanden werden. Durch die höhere Phononstreuzeit erhöht sich der Wechselwirkungsquerschnitt der Phononen mit den Elektronen, was zu einem erhöhten Energieübertrag auf die Elektronen führt und somit die Ladungstrennung entlang des Temperaturgradienten erhöht.

Zum anderen kann in Volumenmaterial und dicken Schichten die Elektron-Phonon-Kopplung in allen drei Raumrichtungen stattfinden. Durch die Verringerung der Schichtdicke der elektrisch aktiven Schicht wird die Bewegungsfreiheit der Elektronen reduziert, so dass diese bei den dünnsten Schichten nur noch in der Schichtebene stattfinden können, was ebenfalls den Wirkungsquerschnitt der Elektron-Phonon-Wechselwirkung erhöht.

Wenn angenommen wird, dass  $\frac{f}{\mu} \propto \frac{1}{\tau_{\text{El.-Ph.}}}$  eine materialspezifische Größe und somit für  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Volumenkristalle und dünne Schichten gleich ist, lässt sich die Änderung des

Phonon-Drag-Parameters unmittelbar auf die Änderung der Phonon-Streuzzeit  $\tau_{\text{Ph}}$  zurückführen. Die Phonon-Streuzzeit ist direkt proportional zur Wärmeleitfähigkeit  $\lambda \propto \tau_{\text{Ph}}$ . Daraus lässt sich eine theoretische Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit der dünnsten Schichten bei Temperaturen unterhalb von 150 K um bis zu einen Faktor 10 bestimmen. Die Wärmeleitfähigkeit von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Volumenmaterial bei 100 K beträgt [18, 19]  $\lambda_{\text{Bulk}, T=100 \text{ K}} \approx 70 \text{ W/mK}$ . Daraus folgt für dünne Schichten mit  $d \leq 100$  eine Steigerung der Wärmeleitfähigkeit bei 100 K auf Werte von bis zu  $\lambda_{d \leq 100 \text{ nm}, T=100 \text{ K}} \approx 700 \text{ W/mK}$ . Dünne  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten würden für die Hochleistungselektronik durch diese Steigerung der Wärmeleitfähigkeit an Bedeutung gewinnen. Das motiviert weitere Untersuchungen, welche direkt die Wärmeleitfähigkeit von dünnen epitaktischen  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten ermitteln.

## 8.5 Diskussion der thermischen Transporteigenschaften in $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ Einkristallen

Für die technische Anwendung eines Materials in neuartigen Bauelementen spielt die Wärmeleitfähigkeit eine wichtige Rolle. Zum einen entsteht durch den endlichen Widerstand eines Materials Joulesche Wärme wenn ein elektrischer Strom in das Material eingeprägt wird. Diese Wärme muss abgeführt werden, da sich ansonsten die elektrischen Eigenschaften des Materials ändern und das Bauteil im schlimmsten Falle zerstört werden kann. Andererseits hat die Umgebungstemperatur einen maßgeblichen Einfluss auf die Sensoreigenschaften und Reaktionsfähigkeit eines Materials. In dieser Arbeit wird die Wärmeleitfähigkeit für elektrisch leitfähiges  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  bestimmt. Weiterhin können die Ergebnisse für den Phonon-Drag-Effekt (siehe Kap. 8.4) genutzt werden, um die Wärmeleitfähigkeit von dünnen  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten abzuschätzen.

Die unterschiedlichen Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  sind als Funktion der Temperatur  $T$  in Abb. 8.9 gezeigt. In dieser Abbildung sind zusätzlich die Literaturwerte für  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  für Temperaturen über Raumtemperatur nach Galazka, *et al.* [29],  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Volumenmaterial nach Handwerk, *et al.* [18], sowie für hoch dotiertes Si nach Asheghi, *et al.* und SiC nach Qian, *et al.* [178] abgebildet. Zunächst ist zu erkennen, dass die Ergebnisse für  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  nahtlos an die Literaturwerte anschließen und der Raumtemperaturwert mit der  $2\omega$ -Methode reproduziert werden kann. Die Wärmeleitfähigkeit des  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ist dabei etwas größer als von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , aber weiterhin eine Größenordnung geringer als in Si oder SiC.

In Kapitel 8.4 wird eine Steigerung des Phonon-Drag-Effekts in dünnen  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten beobachtet. Diese Steigerung kann durch eine Erhöhung der mittleren freien Weglänge der Phononen erklärt werden und ist in dieser Abbildung als theoretische Kurve für  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  gezeigt. Die Steigerung der thermischen Leitfähigkeit in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ist gleichermaßen in dünnen  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Schichten zu erwarten. Durch die theoretische Steigerung um eine Größenordnung ist das Material hinsichtlich seiner thermischen Eigenschaften vergleichbar mit Si und SiC, was eine deutliche Steigerung der Bedeutung von oxidischen Halbleitern und insbesondere  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  für die Industrie bedeutet. Daher sollte die Wärmeleitfähigkeit dünner oxidischer Halbleiterschichten mittels geeigneter Messmethoden direkt untersucht werden, um diese Vermutung zu belegen.

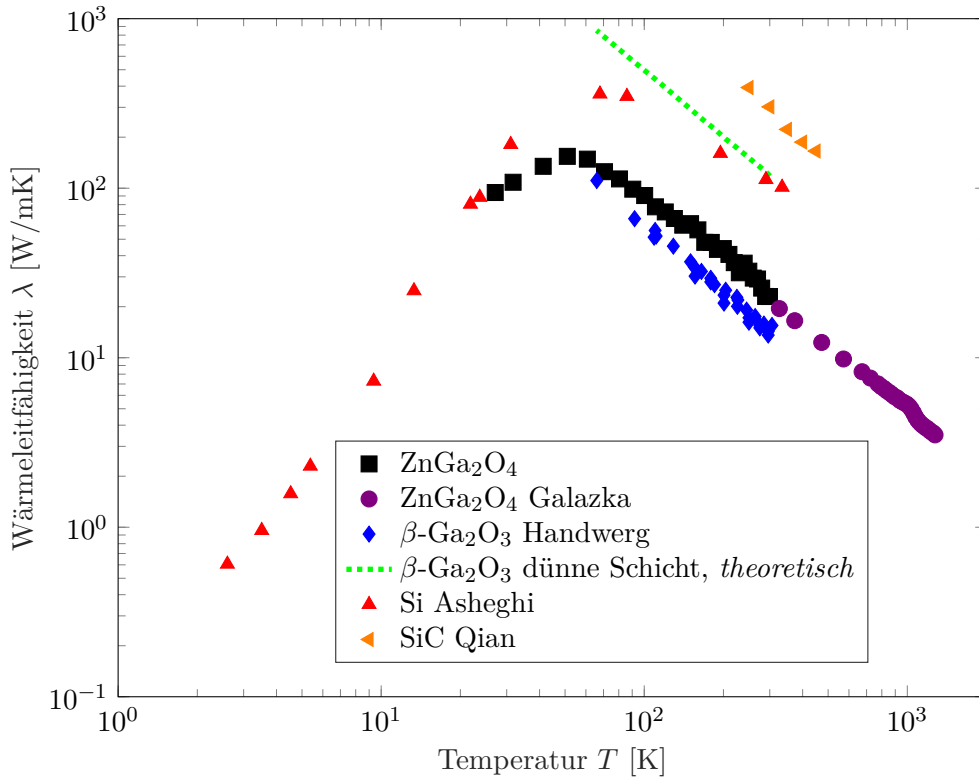


Abbildung 8.9: Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  als Funktion der Temperatur  $T$  für verschiedene Halbleiter. Neben den ermittelten thermischen Leitfähigkeiten für  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  wurden Werte von Galazka, *et al.* [29] dargestellt. Die Ergebnisse für  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  stammen von Handwerg, *et al.* [18] und wurden wie die mittlere freie Weglänge der Phononen über den Phonon-Drag-Effekt zu einer theoretischen thermischen Leitfähigkeit für dünne Schichten umgerechnet und dargestellt. Als Vergleich wurde Si ( $n = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) und SiC ( $n = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) nach Asheghi, *et al.* [177] bzw. Qian, *et al.* [178] gezeigt, da diese Materialien hohe technische Relevanz und eine vergleichbare Dotierung aufweisen.

## 8.6 Potentielle technische Anwendungsbereiche für $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ und $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit den potentiellen technischen Anwendungsbereichen für  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . Es wird besonders auf die Bereiche Hochleistungselektronik und Thermoelektrik eingegangen, aber auch ein Überblick über weitere Anwendungsgebiete gegeben.

## Die Bedeutung für die Hochleistungselektronik

Der technische Fortschritt für die Hochleistungselektronik ist im Moment vor allem im Bereich erneuerbarer Energien und Elektromobilität zu finden. Hier müssen elektrische Ströme und Spannungen geschaltet und transformiert werden, um die Quelle auf die Anforderung der Verbraucher anzupassen. Die dabei entstehenden Verluste durch Joulsche Wärme nehmen mit der Verbreitung der Technologien zu. Für zukünftige Anwendungsgebiete müssen daher neuartige Bauelemente gefunden werden, welche eine erhöhte Effizienz und Leistungsdichte aufweisen.

Die Anforderungen an die Materialien für die Hochleistungselektronik umfassen große Bandlücken um hohe Durchbruchfelder zu erschaffen, sowie hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten und Dichten um eine hohe elektrische Leitfähigkeit zu erreichen. Eine hohe Wärmeleitfähigkeit ist ebenfalls notwendig, da entstehende Joulsche Wärme aus den leitenden Kanälen abgeführt werden muss. In dieser Hinsicht gibt es allerdings etwas Spielraum über das Design des jeweiligen Bauteils. Die theoretische Leistungsfähigkeit eines Materials für die Hochleistungselektronik lässt sich über Baliga's Leistungszahl [179] beschreiben und vergleichen. Diese berechnet sich über

$$\text{FOM} = \frac{\epsilon \mu E_g^3}{4} \quad (8.2)$$

mit der Permittivität  $\epsilon$ , der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  und dem Durchbruchfeld  $E_{Cr}$ . Eine Übersicht über eine Auswahl an relevanten physikalischen Eigenschaften ist in Tabelle 8.1 dargestellt.

Material	Si	GaN	SiC	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Bandlücke $E_g$ [eV]	1.1	3.4	3.3	4.8
Beweglichkeit $\mu$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	1400	1200	1000	300
Durchbruchfeld $E_{Cr}$ [MV/cm]	0.3	3.3	2.5	8
Baliga's Leistungszahl FOM	1	870	340	3444
Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ [W/mK]	150	210	270	20

Tabelle 8.1: Übersicht über physikalische Eigenschaften verschiedener Halbleitermaterialien für die Hochleistungselektronik [180].

Betrachtet man die Werte für  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und vergleicht sie mit den anderen Materialien, so fällt vor allem Baliga's Leistungszahl und die Wärmeleitfähigkeit ins Auge. Die Leistungszahl ist vergleichsweise hoch, was hauptsächlich auf das hohe Durchbruchfeld zurückzuführen ist. Dieses hohe Durchbruchfeld kompensiert auch die zu GaN und SiC vergleichbar geringe Beweglichkeit, da in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der Gate-Drain-Abstand deutlich verringert und somit der gesamte Transistor minimiert werden kann. Die geringe Wärmeleitfähigkeit könnte durch eine Reduktion der Schichtdicke verbessert werden. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, ist eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit in dünnen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten mit Schichtdicken zwischen  $d = 50$  und  $75$  nm zu erwarten. Andererseits lässt sich die geringe

Wärmeleitfähigkeit durch eine Anpassung des Bauteildesigns kompensieren.

Weiterhin bietet sich  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  als Halbleitermaterial für Schottky-Dioden in der Hochleistungselektronik an. Da bislang kein  $p$ -dotiertes Material zur Verfügung steht, können beispielsweise Platin oder Nickel verwendet werden, um einen  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schottkykontakt herzustellen. Platin und Nickel bieten sich an, da ihre Austrittsarbeit größer ist als die Elektronenaffinität des  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  und sich so der Schottky-Kontakt bildet. Eine Übersicht über die Entwicklung von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  basierten Schottky-Dioden ist in [180] zu finden.

Die Bedeutung von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  für die Hochleistungselektronik gilt es noch zu erforschen. Die ersten Ergebnisse [29], hinsichtlich der Bandlücke  $E_g \approx 4.6$  eV und maximalen Beweglichkeit  $\mu \approx 100$  cm<sup>2</sup>/Vs lassen vermuten, dass  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  mit  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  konkurrieren kann. Dabei hat  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  im direkten Vergleich einige Vorteile. Zum einen handelt es sich bei  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  um ein ternäres Material, was durch die zwei Kationen Gitterplätze mehr Möglichkeiten hinsichtlich Dotierung gibt. Zum anderen kristallisiert  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  in einem kubischen Kristallgitter (Spinellstruktur) und kann als isolierendes Substratmaterial für epitaktisches Wachstum verschiedener Spinelle verwendet werden. Andererseits stellt das Wachstum von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Volumenkristallen aus der Schmelze eine Herausforderung dar, da bei der hohen Wachstumstemperatur ZnO zerfällt und verdunstet, was die Stöchiometrie des resultierenden Kristalls maßgeblich verändern kann. Trotzdem stellt  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ein interessantes Material dar, dessen Erforschung interessante Anwendungen verspricht.

### Anwendungspotential als transparente Thermoelektrika

Transparente thermoelektrische Materialien könnten in einer Vielzahl von Anwendungen verwendet werden. So wären Gläser in Fenstern oder Bildschirmen dazu in der Lage Wärme in Elektrizität umzuwandeln, zu kühlen oder als Temperatursensor zu dienen. Aufgebracht auf optoelektrischen Bauteilen, wie Solarzellen oder Photodetektoren könnte eine direkte Kühlung stattfinden und elektrische Energie aus der Abwärme erzeugt werden. Ein Vergleich der thermoelektrischen Effizienz kann über die  $ZT$  Leistungszahl durchgeführt werden. Diese Leistungszahl berechnet sich nach

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\lambda} T \quad (8.3)$$

mit dem Seebeck-Koeffizient  $S$ , der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$ , der thermischen Leitfähigkeit  $\lambda$  und der Temperatur  $T$ . Die vorgeschlagenen Einsatzgebiete bieten sich bei Raumtemperatur an, weswegen für die in dieser Arbeit untersuchten oxidischen Halbleiter  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  in Abb. 8.10 der  $ZT$ -Wert für Raumtemperatur abgeschätzt und mit anderen Werten aus der Literatur verglichen wird.

Die Darstellung in Abb. 8.10 zeigt, dass die  $ZT$  Leistungszahl für die oxidischen Halbleiter  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  vergleichsweise gering ist. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass die hier gezeigten Werte von epitaktischen Schichten und Einkristallen stammen. Für die Verwendung als Thermoelektrika werden in der Regel eher polykristalline Schichten oder Keramiken verwendet, da die so vorhandenen Korngrenzen zwar die elektrische Leitfähigkeit absenken, aber auch die Wärmeleitfähigkeit vermindern und den Seebeck-Koeffizienten erhöhen. So wurde in [154] gezeigt, dass die Wärmeleitfähigkeit von polykristallinen  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten um bis zu zwei Größenordnungen verringert ist. Weiterhin

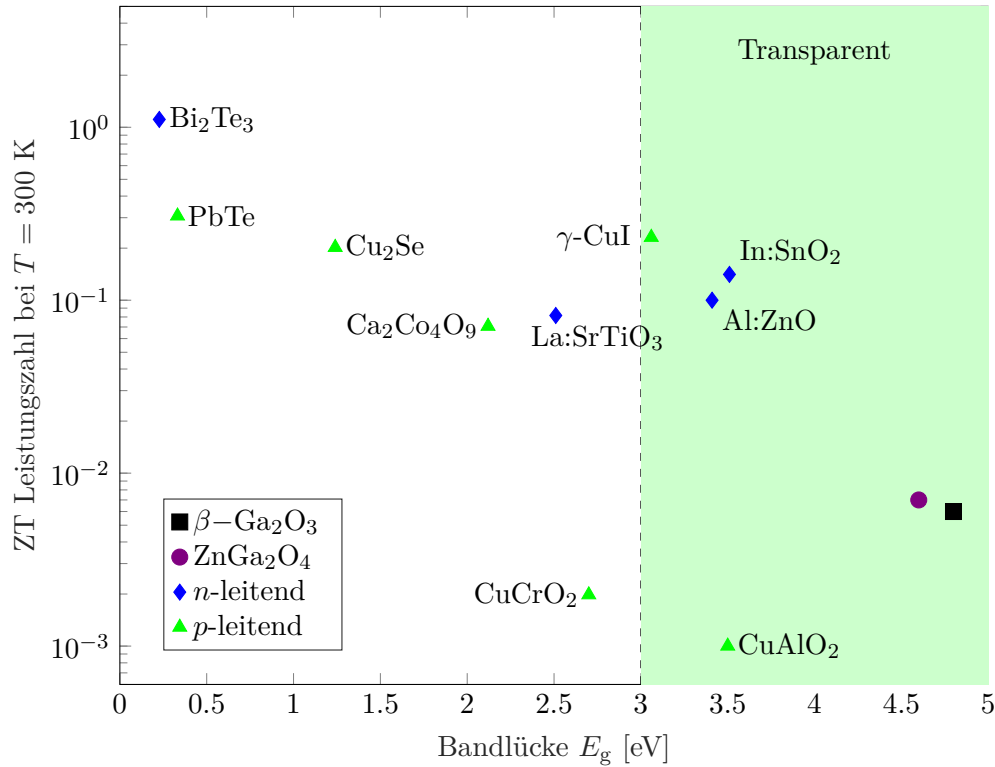


Abbildung 8.10: ZT Leistungszahl als Funktion der Bandlücke für verschiedene thermoelektrische Materialien. Neben den Werten für  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  wurden  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [181],  $\text{PbTe}$  [182],  $\text{Cu}_2\text{Se}$  [183],  $\text{Ca}_2\text{Co}_4\text{O}_9$  [184],  $\text{La:SrTiO}_3$  [185],  $\gamma\text{-CuI}$  [186],  $\text{CuCrO}_2$  [187],  $\text{Al:ZnO}$  [188],  $\text{In:SnO}_2$  [189] und  $\text{CuAlO}_2$  [190] dargestellt.

lässt sich durch geeignete Dotierung der ZT Wert noch erhöhen. Die Daten für den Power-Faktor  $\sigma S^2$  in Abb. 8.7 (b) für  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  und  $\text{In}_2\text{O}_3$  legen die Vermutung nahe, dass die optimale Dotierung für diese oxidischen Halbleiter bei  $n \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  liegt, um die Materialien für den Einsatz als Thermoelektrika zu verbessern.

## 9 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  hinsichtlich ihrer Transporteigenschaften experimentell bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Bei diesen Materialien handelt es sich um Metalloxide, welche aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften in einem weiten Feld Anwendungsmöglichkeiten finden können. Es galt folgende Fragen zu klären.

**Wie beeinflusst das Wachstum, die Kristallqualität und die Schichtdicke den elektrischen und thermoelektrischen Transport?**

**Welchen Einfluss hat die Dotierung auf das chemische Potential und die Ladungsträgerbeweglichkeit?**

**Durch welche intrinsischen und extrinsischen Streumechanismen wird der Ladungsträgertransport bestimmt?**

Um eine ganzheitliche Untersuchung der Materialien durchzuführen, wurden van-der-Pauw-, Hall- und Seebeck-Messungen über einen weiten Temperaturbereich von  $T \leq 50$  bis 300 K durchgeführt und die Messergebnisse mittels verschiedener Modelle analysiert. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Analyse der Streumechanismen für die Ladungsträgerbeweglichkeit (Streuung an polaren optischen Phononen, akustischen Phononen, ionisierten Störstellen, neutralen Störstellen und zweidimensionalen Gitterfehlern), sowie die Bestimmung des thermodiffusiven und Phonon-Drag-Anteils des Seebeck-Koeffizienten gelegt. Die daraus gewonnenen Resultate vertiefen das Verständnis um den Ladungsträger- und Phononentransport in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  und ermöglichen verschiedene intrinsische und extrinsische Einflüsse, wie den Einfluss der Schichtdicke oder den Wachstumsprozess, zu charakterisieren. Die verwendeten Materialien lagen als dünne, homoepitaktische Schichten ( $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ) und Volumenkristalle ( $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ) vor. Für  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  wurde zusätzlich der Wärmetransport charakterisiert. Die Ergebnisse werden im Folgenden zusammengefasst.

### **Die thermoelektrische Messplattform**

Als Voraussetzung für die experimentellen Untersuchungen in dieser Arbeit wurde eine Messstruktur (die thermoelektrische Messplattform, TEMP), bestehend aus Metallleiterbahnen entwickelt, welche Temperaturdifferenzen erzeugen und messen kann. Diese Messstruktur konnte uneingeschränkt auf  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  verwendet werden und lässt sich auch auf andere Materialien übertragen, sofern im Herstellungsprozess der Ohmsche Kontakt zwischen Material und Metallleiterbahnen nur im Bereich der Vier-Punkt-Thermometer hergestellt wird. Die Messplattform ist in ihrer Größe skalierbar, kann sowohl auf Volumenmaterial, als auch dünnen Schichten verwendet werden und erlaubt thermo-

elektrische Messungen in einem großen Temperaturbereich durchzuführen.

### **Der Einfluss des Wachstums, der Kristallqualität und der Schichtdicke auf die Ladungsträgerbeweglichkeit, die Donatoren und den Seebeck-Koeffizient**

Die elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften von dünnen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten sind stark von den Wachstumsbedingungen abhängig. Die Beweglichkeit und der Seebeck-Koeffizient sind bei Schichten mit Stufenflusswachstum am höchsten und nehmen durch raues Stufenfluss- oder zweidimensionales Inselwachstum stark ab, da eine erhöhte Dichte an zweidimensionalen Gitterfehlern entsteht. Außerdem verändert sich durch dieses Wachstum die Dotiereffizienz und das Silizium bindet an anderen Gitterplätzen. Dadurch ändert sich die Ionisierungsenergie unsystematisch und folglich auch die elektrischen Eigenschaften.

Das Wachstum bei dünnen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten ( $d < 75$  nm) ist schichtdickenabhängig. Dünne Schichten weisen eine erhöhte Dichte an null- und zweidimensionalen Gitterfehlern auf, was zu einer Verringerung der Beweglichkeit und Erhöhung der Kompensation der Donatoren führt. Diese Beobachtung lässt sich auf Einflüsse des Substrats zurückführen, welche beim Wachstum höherer Schichtdicken ausheilen. Ein Einfluss der Grenzfläche zur Umgebung wird ausgeschlossen und erst bei sehr dünnen Schichten ( $d \leq 25$  nm) erwartet. Der Präkursor Tetraethyl-Orthosilikat ist für das Wachstum niedrig dotierter, hoch beweglicher  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten unter den bisher genutzten Wachstumsparametern ungeeignet. Zum einen stellen nur 37 % der eingebrachten Donatoren bei Raumtemperatur ein freies Elektron zur Verfügung, wobei die restlichen Donatoren entweder nicht aktiviert oder kompensiert sind. Zum anderen erfolgt stets eine Hintergrunddotierung von  $n_0 \approx 5.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Für Schichten mit maximaler Beweglichkeit darf die freie Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur  $n \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  nicht überschreiten.

### **Einflüsse der Dotierung, Phononen und Gitterfehler auf die elektrischen Eigenschaften**

Silizium ist ein geeignetes Material für die Herstellung von niedrig dotiertem  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, was auf die Aktivierungsenergie ( $E_D \approx 30$  meV bei  $n_{T=300 \text{ K}} \approx 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) zurückzuführen ist. Für Bauelemente mit hoher Beweglichkeit im leitenden Kanal, eignet sich daher Silizium als Donator für die aktive Schicht.

Die Effizienz der Dotierung ist für perfekte Schichten ohne zweidimensionale Gitterfehler am höchsten, da diese kompensierende Akzeptorzustände ausbilden und somit die freie Ladungsträgerdichte verringern.

Verglichen mit den intrinsischen Eigenschaften (bei Raumtemperatur vor allem polare optische Phononen) wird die Beweglichkeit in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vornehmlich durch null- und zweidimensionale Gitterfehler reduziert, welche durch (un)gewollte Dotierung und das Wachstum des Kristalls entstehen. Die Dotierung mit Silizium führt oberhalb einer freien Ladungsträgerdichte von  $n \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  zu einer Reduktion der maximalen Beweglichkeit bei Raumtemperatur durch ionisierte und neutrale Störstellen. Zweidimensionale Gitterfehler, welche sowohl im Volumenmaterial, als auch bei nicht perfektem Stufenflusswachstum in dünnen Schichten auftreten können, bilden Akzeptor-artige Zustände und ausgedehnte Potentialbarrieren. Diese reduzieren die Beweglichkeit im gesamten Temperaturbereich erheblich.



### **Einflüsse auf die thermoelektrischen Eigenschaften durch die Ladungsträgerdichte, Streumechanismen und Schichtdicke**

Der Seebeck-Koeffizient nimmt mit geringerer Ladungsträgerdichte und einer höheren Dichte an null- und zweidimensionalen Defekten zu. Daher weisen niedrig dotierte polykristalline Halbleitermaterialien oft einen sehr hohen Seebeck-Koeffizienten auf. Um  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Bereich der transparenten Thermoelektrika zu etablieren, eignen sich polykristalline Schichten oder Keramiken eher, als die in dieser Arbeit untersuchten homoepitaktischen Schichten. In polykristallinen Schichten oder Keramiken ist zwar die elektrische Leitfähigkeit aufgrund der Korngrenzen verringert, die thermoelektrische Effizienz profitiert aber gleichermaßen von einer reduzierten Wärmeleitfähigkeit.

In  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde für Volumenmaterial und dicke Schichten ( $d \geq 100$  nm) bei höheren Temperaturen ( $T \geq 150$  K) ein Phonon-Drag-Parameter von  $A = (0.033 \pm 0.007)$  V ermittelt. Dieser Phonon-Drag-Parameter nahm in dünnen Schichten ( $d \leq 100$  nm) bei tiefen Temperaturen ( $T \leq 150$  K) zu. Die Analyse des Phonon-Drag-Effekts zeigt eine Zunahme des Verhältnisses der Phonon-Phonon- zu Elektron-Phonon-Streuzeiten bei dünnen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten mit abnehmender Schichtdicke. Diese Änderung ist hauptsächlich auf eine Zunahme der Phononstreuzeit durch die Abnahme der Phonon-Umklapp-Prozesse, sowie die Erhöhung des Elektron-Phonon-Wechselwirkungsquerschnitts in der elektrisch aktiven Schicht zurückzuführen und kann als Übergang von drei- zu zweidimensionalem Phononentransport in der elektrisch aktiven Schicht verstanden werden. Aus den Beobachtungen der Änderung der Phonon-Wechselwirkung kann eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit in dünnen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten von einem Faktor 10 bei Temperaturen von 100 K erwartet werden.

### **Der ternären oxidischen Halbleiter ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

Bei dem ternären oxidischen Halbleiter ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> handelt es sich um einen entarteten Halbleiter mit einer Beweglichkeit von  $\mu = (55 \pm 1)$  cm<sup>2</sup>/Vs und einer Wärmeleitfähigkeit von  $\lambda = (22.9 \pm 0.2)$  W/mK bei Raumtemperatur. Der Phonon-Drag-Effekt wurde, ebenso wie im  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, beobachtet. Der Seebeck-Koeffizient und Power-Faktor reiht sich in die Ergebnisse für  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ein, weswegen eine effektive Masse im Bereich von  $m^* \approx 0.3 m_e$  angenommen wird. Daraus folgt ebenfalls, dass die Beweglichkeit im ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bei Raumtemperatur durch Streuung an polaren optischen Phononen und ionisierte Störstellen bestimmt wird. Der Ursprung der elektrischen Leitfähigkeit konnte in dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden.



## 10 Ausblick

Die in dieser Arbeit entwickelten Methoden und gefundenen Ergebnisse motivieren weitere Fragestellungen für zukünftige Untersuchungen. Da sich beispielsweise das Wachstum der  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten oder die Herstellung von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> noch in der Entwicklung befinden, bleiben die wissenschaftlichen Fragestellungen dieser Arbeit für künftige Studien von Interesse.

Die in dieser Arbeit entwickelte thermoelektrische Messplattform kann in zukünftigen Untersuchungen genutzt werden, um die elektrischen und thermoelektrischen Parameter von verschiedenen Halbleitermaterialien temperaturabhängig zu bestimmen. Das Prinzip der Messplattform ist skalierbar und kann somit auch für kleinere Proben oder Kristallite verwendet werden. Für die Verwendung muss nur sicher gestellt werden, dass durch die Metallleiterbahnen kein Kurzschluss der Thermospannung entsteht.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit der  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten aufgrund verschiedener Defekte, die durch das Wachstum entstehen beeinflusst werden. Für die Verwendung in der Industrie muss sichergestellt werden, dass zuverlässig mehrere Chargen der gewünschten Halbleiterschichten mit gleicher Qualität, Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit gefertigt werden können. Dazu müssen die Wachstumsparameter hinreichend bekannt sein. Bei der Verbesserung des Wachstums stellt die temperaturabhängige elektrische Charakterisierung zukünftiger Schichten ein Mittel dar, womit die elektrischen Parameter direkt quantifiziert werden können.

Die Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kann auf zwei Kristallorientierungen ausgeweitet werden. Das ist besonders bei den dünnen Schichten mit einem hohen Phonon-Drag Effekt von Interesse, da der Phononentransport in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anisotrop ist und somit im Seebeck-Koeffizient zu beobachten sein müsste. Für  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Thermoelektrikum kann damit eine Optimierung des Materials für technische Anwendungen ermöglicht werden.

Der beobachtete Phonon-Drag Effekt ist im Allgemeinen Motivation für weiterführenden Untersuchungen, sowohl aus wissenschaftlichem, als auch technischem Interesse. Dafür müssen zunächst die thermischen Eigenschaften (vor allem die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ ) der dünnen Schichten direkt bestimmt und mit den Eigenschaften von Volumenmaterial verglichen werden. Eine Steigerung der Wärmeleitfähigkeit in dünnen Schichten würde einen Nachteil von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für die Hochleistungselektronik abmildern.

In Hinblick auf ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Volumenmaterial können die elektrischen, thermoelektrischen und thermischen Untersuchungen auf unterschiedlich dotierte Kristalle ausgeweitet werden. Es gilt den Ursprung der elektrischen Leitfähigkeit zu ermitteln, sowie die elektrischen und phononischen Transportprozesse zu verstehen um das Material für industrielle Anwendungen verwenden zu können.



# **11 Anhang**

## **Fit-Parameter**

Name	$d$ [nm]	Wachstum	$n_{T=300\text{ K}}$ [ $10^{17}\text{ cm}^{-3}$ ]	$\mu_{T=300\text{ K}}$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	$N_{D_1}$ [ $10^{17}\text{ cm}^{-3}$ ]	$E_{D_1}$ [meV]	$N_{D_2}$ [ $10^{17}\text{ cm}^{-3}$ ]	$E_{D_2}$ [meV]	$N_A$ [ $10^{17}\text{ cm}^{-3}$ ]
Bulk-LowDop	$2.33 \cdot 10^5$	VK	0.9	158	1.2	30.5			0.1
Bulk-MidDop	$5.25 \cdot 10^5$	VK	2.6	127	4.0	20.5			0.5
Bulk-HighDop	$5 \cdot 10^5$	VK	6.5	124	11.9	19.5			0.6
GaO-I-225nm	225	SF	2.5	121	2.7	28.0	2.5	78.0	0.03
GaO-I-180nm	180	SF	5.2	90	7.8	20.7	5.2	79.7	0.1
GaO-I-185nm	185	SF	5.5	103	7.6	18.0	5.5	81.0	0.1
GaO-I-205nm	205	SF	8.1	115	7.0	-1.1	8.1	30.9	0.3
GaO-I-155nm	155	SF/2D	9.6	104	16.3	2.8	9.6	103.8	0.8
GaO-I-212nm	212	2D	6.2	29	5.8	8.0	6.2	42.0	0.06
GaO-I-100nm	100	2D	12.1	10	46.5	-93.6	21.2	13.4	48.8
GaO-I-60nm	60	2D	2.0	24	6.7	34.5	3.4	161.5	2.9
GaO-I-40nm	40	2D	5.4	16	52.7	-23.1	12.8	27.9	48.5
GaO-I-28nm	28	2D	20.7	5	141.0	-40.4	99.0	6.7	130
GaO-II-195nm	195	SF	15.6	81	25.6	-8.7	17.2	63.3	1.8
GaO-II-150nm	150	SF	14.0	96	20.6	-5.9	14.1	57.1	0.7
GaO-II-100nm	100	SF	12.9	60	20.1	-4.8	12.9	45.3	2.7
GaO-II-53nm	53	SF	3.0	43	10.9	27.0	5.0	166.0	4.8
GaO-III-152nm	152	SF	5.7	101	8.7	18.0	5.7	136.0	0.1
GaO-III-97nm	97	SF	3.0	117	3.3	29.9	3.1	83.9	0.04
GaO-III-73nm	73	SF	2.6	60	2.4	23.2	2.6	63.2	0.03
GaO-III-50nm	50	raues SF	4.4	21	7.9	32.5	5.2	88.5	0.6

Tabelle 11.1: Übersicht über die Ergebnisse der Analyse der temperaturabhängigen Ladungsträgerdichte für  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

Name	$d$ [nm]	Wachstum	$n_{T=300\text{ K}}$ [ $10^{17}\text{ cm}^{-3}$ ]	$\mu_{T=300\text{ K}}$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	$E_{\text{POP}}$ [meV]	$E_{\text{TB}}$ [meV]	$L_{\text{TB}}$ [nm]
Bulk-LowDop	$2.33 \cdot 10^5$	VK	0.9	158	44.0	8.1	850
Bulk-MidDop	$5.25 \cdot 10^5$	VK	2.6	127	41.0	18.0	300
Bulk-HighDop	$5 \cdot 10^5$	VK	6.5	124	42.5	37.4	1850
GaO-I-225nm	225	SF	2.5	121	34.5	14.4	175
GaO-I-180nm	180	SF	5.2	90	35.5	16.0	100
GaO-I-185nm	185	SF	5.5	103	37.0	21.0	525
GaO-I-205nm	205	SF	8.1	115	43.0	20.8	175
GaO-I-155nm	155	SF/2D	9.6	104	43.5	26.1	300
GaO-I-212nm	212	2D	6.2	29	20.5	12.6	19
GaO-I-100nm	100	2D	12.1	10	27.5	27.0	14
GaO-I-60nm	60	2D	2.0	24	35.5	49.5	14
GaO-I-40nm	40	2D	5.4	16	15.5	95.0	100
GaO-I-28nm	28	2D	20.7	5	100.0	31.0	10
GaO-II-195nm	195	SF	15.6	81	48.5	14.4	2250
GaO-II-150nm	150	SF	14.0	96	49.5	9.9	5500
GaO-II-100nm	100	SF	12.9	60	39.0	15.4	250
GaO-II-53nm	53	SF	3.0	43	35.0	51.0	53
GaO-III-152nm	152	SF	5.7	101	38.5	22.0	950
GaO-III-97nm	97	SF	3.0	117	31.5	24.0	475
GaO-III-73nm	73	SF	2.6	60	36.0	14.0	110
GaO-III-50nm	50	raues SF	4.4	21	45.0	40.5	17

Tabelle 11.2: Übersicht über die Ergebnisse der Analyse der temperaturabhängigen Ladungsträgerbeweglichkeit für  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

## Beschreibung der Fitprozedur zur Quantifizierung der Streumechanismen

Die experimentellen Daten der Hall-Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit als Funktion der Temperatur werden in dieser Arbeit genutzt um die Streumechanismen ermitteln und quantifizieren zu können. Die entwickelten Programme umfassen etwa 1500 Zeilen Code, weswegen hier der Einfachheit halber die systematische Vorgehensweise erläutert wird.

### Berechnung des chemischen Potentials $\mu_F$ über den analytischen Ausdruck nach Nilsson

Zunächst wird die Zustandsdichte des Leitungsbands  $N_C(T)$  über Gleichung (2.13) und der Parameter  $\nu(T, n)$  nach Gleichung (2.12) als Funktionen der Temperatur  $T$  und Hall-Ladungsträgerdichte  $n$  bestimmt.

$$\nu = \left( \frac{2\sqrt{\pi} \frac{n}{N_C}}{4} \right)^{3/2}, \quad N_C = 2 \left( \frac{2\pi m^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2}.$$

Anschließend wird das reduzierte chemische Potential  $\eta(T, n)$  nach Gleichung (2.11) und daraus das chemische Potential  $\mu_F(T, n)$  relativ zur Leitungsbandunterkante berechnet.

$$\eta = \frac{\ln \frac{n}{N_C}}{1 - \left( \frac{n}{N_C} \right)^2} + \nu \left( 1 - \frac{1}{1 + (0.24 + 1.08\nu)^2} \right),$$

$$\mu_F = \eta \cdot k_B T.$$

### Berechnung des chemischen Potentials über das Fermi-Dirac-Integral und Vergleich mit dem analytischen Ergebnis

Als nächstes wird das chemische Potential nach dem Fermi-Dirac-Integral mittels Gleichung (2.8) bzw. Gleichung (2.10) berechnet und das Ergebnis zusammen mit dem analytischen Ergebnis nach Nilsson als Funktion der Temperatur grafisch dargestellt und überprüft.

$$n = \int_0^\infty \frac{(2m^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2 \hbar^3} \cdot \frac{\sqrt{E + \mu_F - E_C}}{1 + \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right)} dE.$$

### Fit und Berechnungsroutine

Nun folgt die Berechnungsroutine, bei der die Hall-Ladungsträgerdichten und Beweglichkeiten als Funktion der Temperatur direkt gefittet werden.

Als erstes wird die Hall-Ladungsträgerdichte über die Ladungsträgerneutralitätsgleichung für zwei Donatoren nach Gleichung (2.14) über einen zweistufigen Fit bestimmt.

$$n = \sum_i \frac{N_{Di}}{1 + 2 \exp\left(-\frac{E_{Di} - E_F}{k_B T}\right)} - N_A.$$



Damit werden die Parameter  $N_{D1}$ ,  $E_{D1}$ ,  $N_{D2}$ ,  $E_{D2}$  und  $N_A$  als Funktion von  $T$ ,  $n$ ,  $\mu_F$  eindeutig bestimmt. Es handelt sich dabei um die Dichten ( $N_i$ ) der zwei Donatorniveaus (D1 und D2) sowie der Akzeptor-Zustände (A) und die energetische Lage der Donatorniveaus ( $E_i$ ).

Anschließend können die Streuzeiten durch Streuung an ionisierten  $\tau_{II}(T, n, N_A, \mu_F)$  und neutralen Störstellen  $\tau_{NI}(n, N_D, N_A)$  nach den Gleichungen (2.23) und (2.22) und damit der Anteil an die Beweglichkeit  $\mu$  über Gleichung (2.15) bestimmt werden.

$$\frac{1}{\tau_{II}} = \frac{e^4 Z^2 N_{II}}{128 \sqrt{2} \pi m^* (\epsilon_0 \epsilon_s)^2} E^{-3/2} \cdot \left[ \log(1 + \beta_{BH}^2) - \frac{\beta_{BH}^2}{(\beta_{BH}^2 + 1)} \right]$$

$$\frac{1}{\tau_{NI}} = \frac{80 N_{NI} \pi \epsilon_0 \epsilon_s \hbar^3}{e^2 m^{*2}}.$$

$$\mu = \frac{e \langle \tau_m \rangle}{m^*} = \frac{e}{m^*} \frac{\int_0^\infty E^{3/2} \tau_m(E) f(E) dE}{\int_0^\infty E^{3/2} f(E) dE}.$$

Weiterhin kann die Streuzeit der Streuung an akustischen Phononen  $\tau_{DP}(T, \mu_F)$  und die damit verbundene Beweglichkeit durch die Gleichungen (2.16) und (2.15) bestimmt werden.

$$\frac{1}{\tau_{DP}} = \frac{\sqrt{2} m^{*3/2} k_B T D_{DP}^2}{\pi \hbar^4 \rho \nu_{\parallel}^2} E^{1/2}.$$

Als nächstes wird die Streuzeit durch Streuung an Potentialbarrieren quantifiziert. Dafür werden die Parameter der mittleren Barrierenhöhe  $E_{TB}$  und des Abstands  $L_{TB}$  als Funktion von  $T$ ,  $\mu_F$ ,  $\mu$ ,  $\mu_{II}$ ,  $\mu_{NI}$  und  $\mu_{DP}$  bei tiefen Temperaturen durch Variation von  $E_{TB}$  und  $L_{TB}$  zwischen 1 und 100 meV, sowie 1 nm und 500  $\mu m$  mittels der Gleichungen (2.27) und (2.15) bestimmt.

$$\frac{1}{\tau_{TB}} = \frac{\sqrt{2\pi E}}{L_{TB} \sqrt{m^*}} \exp\left(\frac{E_{TB}}{k_B T}\right).$$

Als tiefe Temperaturen werden Temperaturen die höchstens 10 K unter dem Beweglichkeitsmaximum liegen betrachtet. Weist die temperaturabhängige Beweglichkeit kein Maximum auf, wird der Bereich wo der Fit durchgeführt wird händisch angepasst. In der Regel können dann deutlich höhere Temperaturen berücksichtigt werden, da die erhöhte Streuung an Potentialbarrieren im gesamten Temperaturbereich beiträgt. Abschließend wird der Beitrag zur Beweglichkeit  $\mu_{TB}(T, \mu_F, E_{TB}, L_{TB})$  berechnet.

Als letztes wird die Streuzeit durch Streuung an polar optischen Phononen bestimmt. Die Streuzeit wird durch Variation der mittleren Energie der polaren optischen Phononen  $E_{POP}(T, \mu_F, \mu, \mu_{II}, \mu_{NI}, \mu_{DP}, \mu_{TB})$  mittels der Gleichungen (2.19) und (2.20) zwischen 0.5 und 100 meV bestimmt.

$$\frac{1}{\tau_{POP}} = \frac{e^2 E_{POP} m^{*1/2}}{4\pi \epsilon_p \hbar^2} E^{-1/2} F(E)$$

$$F(E) = N(E_{\text{POP}}) \cdot \left[ \sqrt{1 + \frac{E_{\text{POP}}}{E}} - \frac{E_{\text{POP}}}{E} \sinh^{-1} \left( \sqrt{\frac{E}{E_{\text{POP}}}} \right) \right] +$$

$$[N(E_{\text{POP}}) + 1] \cdot \left[ \sqrt{1 - \frac{E_{\text{POP}}}{E}} + \frac{E_{\text{POP}}}{E} \sinh^{-1} \left( \sqrt{\frac{E}{E_{\text{POP}}}} - 1 \right) \right]_{E \geq E_{\text{POP}}}.$$

Abschließend wird der Beitrag zur Beweglichkeit  $\mu_{\text{POP}}(T, \mu_{\text{F}}, E_{\text{POP}})$  über Gleichung (2.15) berechnet.

### Überprüfung und Darstellung der Ergebnisse

Zuletzt werden die einzelnen Schritte der Fitroutine geplottet um sicherstellen zu können, dass die Fits erfolgreich und sinnvoll durchgeführt wurden. Die ermittelten Ergebnisse werden automatisch in abgespeichert.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Fotografische Abbildung von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .	5
2.2	Schematische Darstellung der monoklinen Kristallstruktur von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .	6
2.3	Bandstruktur von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .	7
2.4	Fotografische Abbildung von $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ .	9
2.5	Kristallstruktur von $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ .	10
2.6	Bandstruktur von $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ .	11
2.7	Nach Bloch-Grüneisen-Gesetz berechneter schematischer Temperaturverlauf für den spezifischen Widerstand bzw. die Leitfähigkeit.	13
2.8	Exemplarische Darstellung der theoretischen temperaturabhängigen Ladungsträgerdichte $n$ .	17
2.9	Exemplarische Darstellung der theoretischen temperaturabhängigen Beweglichkeit für Elektron-Phonon-Streuung.	19
2.10	Exemplarische Darstellung der theoretischen temperaturabhängigen Beweglichkeit für Streuung an neutralen Störstellen, ionisierten Störstellen und planaren Defekten.	21
2.11	Schematische Darstellung der Phänomenologie des Seebeck-Effekts.	25
3.1	Schematische Darstellung für die Czochralski, EFG und VGF Wachstumsmethoden.	32
3.2	Schematische Darstellung der metallorganischen Gasphasenabscheidung.	34
3.3	AFM-Messungen und TEM-Hellfeldaufnahmen von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Substraten und dünnen gewachsenen Schichten.	36
4.1	Verschiedene Proben- und Kontaktgeometrien, welche die Verwendung der van-der-Pauw-Messmethode erlauben.	38
4.2	Schematische Darstellung des Wärmetransports zwischen zwei Leiterbahnen auf einer Oberfläche.	43
4.3	Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Durchführung der $2\omega$ -Messung.	44
5.1	Fotolithografieschemata der in dieser Arbeit entwickelten TEMP-Versionen.	48
5.2	Prinzipskizze der TEMP in der Draufsicht.	49
5.3	Schematische Darstellung der Probenpräparation.	54
5.4	Erster Test der Thermometerleiterbahnen.	56
5.5	Erster Test der Thermospannungskontakte.	57
5.6	Exemplarische Darstellung der Thermospannungsmessung.	58
6.1	Exemplarische Kennlinien für die elektrische Charakterisierung der $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Volumenprobe Bulk-MidDop.	60

6.2 Elektrische Leitfähigkeit $\sigma$ als Funktion der Temperatur $T$ für die $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Volumenproben Bulk-LowDop, Bulk-MidDop und Bulk-HighDop.	61
6.3 Hall-Ladungsträgerdichte $n$ und auf den Raumtemperaturwert normierte Ladungsträgerdichte für $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Volumenproben.	62
6.4 Beweglichkeit $\mu$ in Abhängigkeit von der Temperatur $T$ für die $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Volumenproben Bulk-LowDop, Bulk-MidDop und Bulk-HighDop.	64
6.5 Exemplarische Kennlinien und Daten für die thermoelektrische Charakterisierung der $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Volumenprobe Bulk-MidDop.	66
6.6 Seebeck-Koeffizient $S$ in Abhängigkeit von der Temperatur $T$ für die $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Volumenproben Bulk-MidDop und Bulk-HighDop.	67
6.7 Berechneter Beitrag des reduzierten chemischen Potentials $\eta$ zum Seebeck-Koeffizienten, sowie berechneter Streufaktor $r$ als Funktion der Temperatur $T$ für die $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Volumenproben Bulk-MidDop und Bulk-HighDop.	68
6.8 Seebeck-Koeffizient $S$ , berechnete Fit-Kurve $S_{nd}$ und um den Term $A/T + A_0$ erweiterte Fit-Funktion als Funktion der Temperatur $T$ für die $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Volumenproben Bulk-MidDop und Bulk-HighDop.	70
6.9 Elektrische Leitfähigkeit $\sigma$ , Hall-Ladungsträgerdichte $n$ und Beweglichkeit $\mu$ als Funktion der Temperatur $T$ der Proben GaO-I-225nm, GaO-I-180nm und GaO-I-185nm mit Stufenflusswachstum.	78
6.10 Elektrische Leitfähigkeit $\sigma$ , Hall-Ladungsträgerdichte $n$ und Beweglichkeit $\mu$ als Funktion der Temperatur $T$ der Proben GaO-I-185nm, GaO-I-205nm, GaO-I-155nm und GaO-I-212nm mit unterschiedlichem Wachstum.	82
6.11 Elektrische Leitfähigkeit $\sigma$ , Hall-Ladungsträgerdichte $n$ und Beweglichkeit $\mu$ als Funktion der Temperatur $T$ der Proben GaO-I-185nm, GaO-I-100nm, GaO-I-60nm, GaO-I-40nm und GaO-I-28nm mit unterschiedlicher Schichtdicke und zweidimensionalem Inselwachstum.	84
6.12 Elektrische Leitfähigkeit $\sigma$ , Hall-Ladungsträgerdichte $n$ und Beweglichkeit $\mu$ als Funktion der Temperatur $T$ der Proben GaO-II-195nm, GaO-II-150nm, GaO-II-100nm und GaO-II-53nm mit unterschiedlicher Schichtdicke und höherer Dotierung.	88
6.13 Elektrische Leitfähigkeit $\sigma$ , Hall-Ladungsträgerdichte $n$ und Beweglichkeit $\mu$ als Funktion der Temperatur $T$ der Proben GaO-III-152nm, GaO-III-97nm, GaO-III-73nm, GaO-III-50nm und GaO-III-25nm mit unterschiedlicher Schichtdicke und niedrigerer Dotierung.	91
6.14 Seebeck-Koeffizient $S$ als Funktion der Temperatur $T$ der Proben GaO-I-180nm, GaO-I-185nm und GaO-I-212nm mit unterschiedlichem Wachstum.	93
6.15 Seebeck-Koeffizient $S$ als Funktion der Temperatur $T$ der Proben GaO-I-185nm, GaO-I-180nm, GaO-II-195nm, GaO-II-150nm und GaO-III-152nm mit unterschiedlicher Dotierung.	95
6.16 Seebeck-Koeffizient $S$ als Funktion der Temperatur $T$ der Proben GaO-II-195nm, GaO-II-150nm, GaO-II-100nm und GaO-II-53nm mit unterschiedlicher Schichtdicke und höherer Dotierung.	96
6.17 Seebeck-Koeffizient $S$ als Funktion der Temperatur $T$ der Proben GaO-III-152nm, GaO-III-97nm, GaO-III-73nm, GaO-III-50nm und GaO-III-25nm mit unterschiedlicher Schichtdicke und niedrigerer Dotierung.	97

6.18	Reduziertes chemisches Potential $\eta$ in $\mu\text{V/K}$ in Abhängigkeit von der Temperatur $T$ für alle in dieser Arbeit untersuchten $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten.	100
6.19	Streifaktor $r$ als Funktion der Temperatur $T$ für alle in dieser Arbeit untersuchten $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten.	102
6.20	Seebeck-Koeffizient $S$ , berechnete Fit-Kurve $S_{\text{nd}}$ und um den Term $A/T + A_0$ erweiterte Fit-Funktion als Funktion der Temperatur $T$ der Proben GaO-I-180nm, GaO-I-185nm und GaO-I-212nm mit unterschiedlichem Wachstum.	104
6.21	Seebeck-Koeffizient $S$ , berechnete Fit-Kurve $S_{\text{nd}}$ und um den Term $A/T + A_0$ erweiterte Fit-Funktion als Funktion der Temperatur $T$ für dicke $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten mit unterschiedlicher Dotierung.	105
6.22	Seebeck-Koeffizient $S$ , berechnete Fit-Kurve $S_{\text{nd}}$ und um den Term $A/T + A_0$ erweiterte Fit-Funktion als Funktion der Temperatur $T$ für unterschiedlich dicke $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten mit höherer Dotierung.	106
6.23	Seebeck-Koeffizient $S$ , berechnete Fit-Kurve $S_{\text{nd}}$ und um den Term $A/T + A_0$ erweiterte Fit-Funktion als Funktion der Temperatur $T$ für unterschiedlich dicke $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten mit niedrigerer Dotierung.	107
6.24	Erweiterter Term $A/T + A_0$ als Funktion der Temperatur $T$ für alle in dieser Arbeit untersuchten $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten.	109
7.1	Exemplarische $I$ - $U$ -Kennlinien zwischen verschiedenen Kontaktarten an $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Volumenkristallen.	112
7.2	Elektrische Leitfähigkeit $\sigma$ , Hall-Ladungsträgerdichte $n$ und Beweglichkeit $\mu$ als Funktion der Temperatur $T$ von $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Volumenkristallen.	113
7.3	Relative Fermi-Energie $E_F - E_c$ und charakteristische Längen $l_{e,m^*}$ , $d$ als Funktion der Temperatur $T$ für $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ .	114
7.4	Auf die maximale Temperaturdifferenz normierte Thermospannung $U_{\text{th}}/\Delta T_{\text{max.}}$ als Funktion der normierten Temperaturdifferenz $\Delta T/\Delta T_{\text{max.}}$ für $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Volumenkristalle.	115
7.5	Seebeck-Koeffizient $S$ als Funktion der Temperatur $T$ für $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Volumenkristalle.	116
7.6	Widerstand $R$ der Heizer- und Sensorleiterbahn bzw. Änderung des Widerstands mit der Temperatur $dR/dT$ der Heizer- und Sensorleiterbahn als Funktion der Temperatur $T$ , sowie Realteil der $2\omega$ -Spannung $U_{2\omega}$ als Funktion der Frequenz $f$ .	118
7.7	Thermische Diffusivität $D$ und Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ als Funktion der inversen Temperatur $T^{-1}$ , sowie mittlere freie Weglänge der Phononen $\Lambda$ und spezifische Wärmekapazität $C_v$ als Funktion der Temperatur $T$ für $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Volumenkristalle.	120
8.1	Hall-Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit als Funktion der Temperatur für verschiedene $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Volumenkristalle und epitaktisch gewachsene Schichten.	128

8.2	Erstes Donatorniveau $E_{D1}$ und chemisches Potential $\mu$ als Funktion der Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur, sowie Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur $n_{T=300\text{ K}}$ als Funktion der Donatordichte $N_D$ von dünnen, epitaktischen $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten	129
8.3	Beweglichkeit $\mu_{T=300\text{ K}}$ , sowie elektrische Leitfähigkeit $\sigma_{T=300\text{ K}}$ als Funktion der Ladungsträgerdichte $n_{T=300\text{ K}}$ bei Raumtemperatur.	131
8.4	Einfluss der Grenzflächen auf die Beweglichkeit von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten.	133
8.5	Streuparameter $r$ als Funktion der Temperatur $T$ für verschiedene $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten.	136
8.6	Streuparameter $r_{T=300\text{ K}}$ und reduziertes chemisches Potential $-\eta_{T=300\text{ K}}$ als Funktion der Ladungsträgerdichte $n_{T=300\text{ K}}$ bei Raumtemperatur für einen Kompensationsgrad von $K = 1\%$ .	137
8.7	Seebeck-Koeffizient $S_{T=300\text{ K}}$ und Power-Faktor $(\sigma S^2)_{T=300\text{ K}}$ als Funktion der Ladungsträgerdichte $n_{T=300\text{ K}}$ bei Raumtemperatur.	139
8.8	Phonon-Drag-Parameter $A$ als Funktion der Schichtdicke $d$ für $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten und Volumenmaterial.	140
8.9	Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ als Funktion der Temperatur $T$ für verschiedene Halbleiter.	143
8.10	ZT Leistungszahl als Funktion der Bandlücke für verschiedene thermoelektrische Materialien.	146

# Literaturverzeichnis

- [1] ROY, Rustum ; HILL, V. G. ; OSBORN, E. F.: Polymorphism of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the System Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. In: *Journal of the American Chemical Society* **74** (1952), feb, Nr. 3, S. 719–722. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01123a039>. – DOI 10.1021/ja01123a039
- [2] GREEN, Andrew J. ; CHABAK, Kelson D. ; HELLER, Eric R. ; FITCH, Robert C. ; BALDINI, Michele ; FIEDLER, Andreas ; IRMSCHER, Klaus ; WAGNER, Gunter ; GALAZKA, Zbigniew ; TETLAK, Stephen E. ; CRESPO, Antonio ; LEEDY, Kevin ; JESSEN, Gregg H.: 3.8-MV/cm Breakdown Strength of MOVPE-Grown Sn-Doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MOSFETs. In: *IEEE Electron Device Letters* **37** (2016), jul, Nr. 7, S. 902–905. <http://dx.doi.org/10.1109/led.2016.2568139>. – DOI 10.1109/led.2016.2568139
- [3] STEPANOV, S.I. ; NIKOLAEV, Vladimir ; BOUGROV, V.E. ; ROMANOV, Alexey: Gallium oxide: Properties and applications - A review. In: *Reviews on Advanced Materials Science* **44** (2016), S. 63 – 86
- [4] HIGASHIWAKI, Masataka ; KURAMATA, Akito ; MURAKAMI, Hisashi ; KUMAGAI, Yoshinao: State-of-the-art technologies of gallium oxide power devices. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* **50** (2017), jul, Nr. 33, S. 333002. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6463/aa7aff>. – DOI 10.1088/1361-6463/aa7aff
- [5] GALAZKA, Zbigniew:  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for wide-bandgap electronics and optoelectronics. In: *Semiconductor Science and Technology* **33** (2018), oct, Nr. 11, S. 113001. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6641/aadf78>. – DOI 10.1088/1361-6641/aadf78
- [6] BALDINI, Michele ; GALAZKA, Zbigniew ; WAGNER, Günter: Recent progress in the growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for power electronics applications. In: *Materials Science in Semiconductor Processing* **78** (2018), may, S. 132–146. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2017.10.040>. – DOI 10.1016/j.mssp.2017.10.040
- [7] PEARTON, S. J. ; YANG, Jiancheng ; CARY, Patrick H. ; REN, F. ; KIM, Jihyun ; TADJER, Marko J. ; MASTRO, Michael A.: A review of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials, processing, and devices. In: *Applied Physics Reviews* **5** (2018), mar, Nr. 1, S. 011301. <http://dx.doi.org/10.1063/1.5006941>. – DOI 10.1063/1.5006941
- [8] PEARTON, S. J. ; REN, Fan ; TADJER, Marko ; KIM, Jihyun: Perspective: Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for ultra-high power rectifiers and MOSFETS. In: *Journal of Applied Physics* **124** (2018), dec, Nr. 22, S. 220901. <http://dx.doi.org/10.1063/1.5062841>. – DOI 10.1063/1.5062841
- [9] CHEN, Xuanhu ; REN, Fangfang ; GU, Shulin ; YE, Jiandong: Review of gallium-oxide-based solar-blind ultraviolet photodetectors. In: *Photonics Research*

- 7 (2019), mar, Nr. 4, S. 381. <http://dx.doi.org/10.1364/prj.7.000381>. – DOI 10.1364/prj.7.000381
- [10] LIU, Zeng ; LI, Pei-Gang ; ZHI, Yu-Song ; WANG, Xiao-Long ; CHU, Xu-Long ; TANG, Wei-Hua: Review of gallium oxide based field-effect transistors and Schottky barrier diodes. In: *Chinese Physics B* **28** (2019), jan, Nr. 1, S. 017105. <http://dx.doi.org/10.1088/1674-1056/28/1/017105>. – DOI 10.1088/1674-1056/28/1/017105
- [11] QIN, Yuan ; LONG, Shibing ; DONG, Hang ; HE, Qiming ; JIAN, Guangzhong ; ZHANG, Ying ; HOU, Xiaohu ; TAN, Pengju ; ZHANG, Zhongfang ; LV, Hangbing ; LIU, Qi ; LIU, Ming: Review of deep ultraviolet photodetector based on gallium oxide. In: *Chinese Physics B* **28** (2019), jan, Nr. 1, S. 018501. <http://dx.doi.org/10.1088/1674-1056/28/1/018501>. – DOI 10.1088/1674-1056/28/1/018501
- [12] XU, Jingjing ; ZHENG, Wei ; HUANG, Feng: Gallium oxide solar-blind ultraviolet photodetectors: a review. In: *Journal of Materials Chemistry C* **7** (2019), Nr. 29, S. 8753–8770. <http://dx.doi.org/10.1039/c9tc02055a>. – DOI 10.1039/c9tc02055a
- [13] ZHOU, Hong ; ZHANG, Jincheng ; ZHANG, Chunfu ; FENG, Qian ; ZHAO, Shenglei ; MA, Peijun ; HAO, Yue: A review of the most recent progresses of state-of-art gallium oxide power devices. In: *Journal of Semiconductors* **40** (2019), jan, Nr. 1, S. 011803. <http://dx.doi.org/10.1088/1674-4926/40/1/011803>. – DOI 10.1088/1674-4926/40/1/011803
- [14] PEARTON, S. J.: *Gallium Oxide : Technology, Devices and Applications*. Amsterdam, Netherlands : Elsevier, 2019. – ISBN 9780128145210
- [15] GALAZKA, Zbigniew ; IRMSCHER, Klaus ; UECKER, Reinhard ; BERTRAM, Rainer ; PIETSCH, Mike ; KWASNIEWSKI, Albert ; NAUMANN, Martin ; SCHULZ, Tobias ; SCHEWSKI, Robert ; KLIMM, Detlef ; BICKERMANN, Matthias: On the bulk  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals grown by the Czochralski method. In: *Journal of Crystal Growth* **404** (2014), oct, S. 184–191. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.07.021>. – DOI 10.1016/j.jcrysgro.2014.07.021
- [16] ÅHMAN, J. ; SVENSSON, G. ; ALBERTSSON, J.: A Reinvestigation of  $\beta$ -Gallium Oxide. In: *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* **52** (1996), jun, Nr. 6, S. 1336–1338. <http://dx.doi.org/10.1107/s0108270195016404>. – DOI 10.1107/s0108270195016404
- [17] GUO, Zhi ; VERMA, Amit ; WU, Xufei ; SUN, Fangyuan ; HICKMAN, Austin ; MASUI, Takekazu ; KURAMATA, Akito ; HIGASHIWAKI, Masataka ; JENA, Debdeep ; LUO, Tengfei: Anisotropic thermal conductivity in single crystal  $\beta$ -gallium oxide. In: *Applied Physics Letters* **106** (2015), mar, Nr. 11, S. 111909. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4916078>. – DOI 10.1063/1.4916078
- [18] HANDWERG, M ; MITDANK, R ; GALAZKA, Z ; FISCHER, S F.: Temperature-dependent thermal conductivity in Mg-doped and undoped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulk-crystals. In: *Semiconductor Science and Technology* **30** (2015), jan, Nr. 2,



- S. 024006. <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/30/2/024006>. – DOI 10.1088/0268-1242/30/2/024006
- [19] HANDWERG, M ; MITDANK, R ; GALAZKA, Z ; FISCHER, S F.: Temperature-dependent thermal conductivity and diffusivity of a Mg-doped insulating  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal along [100], [010] and [001]. In: *Semiconductor Science and Technology* **31** (2016), nov, Nr. 12, S. 125006. <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/31/12/125006>. – DOI 10.1088/0268-1242/31/12/125006
- [20] HE, Haiying ; BLANCO, Miguel A. ; PANDEY, Ravindra: Electronic and thermodynamic properties of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *Applied Physics Letters* **88** (2006), jun, Nr. 26, S. 261904. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2218046>. – DOI 10.1063/1.2218046
- [21] VARLEY, J. B. ; WEBER, J. R. ; JANOTTI, A. ; WALLE, C. G. V.: Oxygen vacancies and donor impurities in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *Applied Physics Letters* **97** (2010), oct, Nr. 14, S. 142106. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3499306>. – DOI 10.1063/1.3499306
- [22] PEELAERS, Hartwin ; WALLE, Chris G. V.: Brillouin zone and band structure of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *physica status solidi (b)* **252** (2015), jan, Nr. 4, S. 828–832. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.201451551>. – DOI 10.1002/pssb.201451551
- [23] FURTHMÜLLER, J. ; BECHSTEDT, F.: Quasiparticle bands and spectra of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polymorphs. In: *Physical Review B* **93** (2016), mar, Nr. 11. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.93.115204>. – DOI 10.1103/physrevb.93.115204
- [24] MOHAMED, M ; UNGER, I ; JANOWITZ, C ; MANZKE, R ; GALAZKA, Z ; UECKER, R ; FORNARI, R: The surface band structure of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *Journal of Physics: Conference Series* **286** (2011), mar, S. 012027. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/286/1/012027>. – DOI 10.1088/1742-6596/286/1/012027
- [25] JANOWITZ, Christoph ; SCHERER, Valentina ; MOHAMED, Mansour ; KRAPP, Alica ; DWELK, Helmut ; MANZKE, Recardo ; GALAZKA, Zbigniew ; UECKER, Reinhard ; IRMSCHER, Klaus ; FORNARI, Roberto ; MICHLING, Marcel ; SCHMEISSER, Dieter ; WEBER, Justin R. ; VARLEY, Joel B. ; WALLE, Chris G V.: Experimental electronic structure of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *New Journal of Physics* **13** (2011), aug, Nr. 8, S. 085014. <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/13/8/085014>. – DOI 10.1088/1367-2630/13/8/085014
- [26] KANG, Youngho ; KRISHNASWAMY, Karthik ; PEELAERS, Hartwin ; WALLE, Chris G V.: Fundamental limits on the electron mobility of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* **29** (2017), may, Nr. 23, S. 234001. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-648x/aa6f66>. – DOI 10.1088/1361-648x/aa6f66
- [27] ALEMA, Fikadu ; ZHANG, Yuewei ; OSINSKY, Andrei ; VALENTE, Nicholas ; MAUZE, Akhil ; ITOH, Takeki ; SPECK, James S.: Low temperature electron mobility exceeding 104 cm<sup>2</sup>/V s in MOCVD grown  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *APL Materials* **7** (2019), dec, Nr. 12, S. 121110. <http://dx.doi.org/10.1063/1.5132954>. – DOI 10.1063/1.5132954

- [28] COCCHI, Caterina ; ZSCHIESCHE, Hannes ; NABOK, Dmitrii ; MOGILATENKO, Anna ; ALBRECHT, Martin ; GALAZKA, Zbigniew ; KIRMSE, Holm ; DRAXL, Claudia ; KOCH, Christoph T.: Atomic signatures of local environment from core-level spectroscopy in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *Physical Review B* **94** (2016), aug, Nr. 7. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.94.075147>. – DOI 10.1103/physrevb.94.075147
- [29] GALAZKA, Zbigniew ; GANSCHOW, Steffen ; SCHEWSKI, Robert ; IRMSCHER, Klaus ; KLIMM, Detlef ; KWASNIEWSKI, Albert ; PIETSCH, Mike ; FIEDLER, Andreas ; SCHULZE-JONACK, Isabelle ; ALBRECHT, Martin ; SCHRÖDER, Thomas ; BICKERMANN, Matthias: Ultra-wide bandgap, conductive, high mobility, and high quality melt-grown bulk ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystals. In: *APL Materials* **7** (2019), feb, Nr. 2, S. 022512. <http://dx.doi.org/10.1063/1.5053867>. – DOI 10.1063/1.5053867
- [30] LU, Xiaochi ; BIAN, Wenjie ; LI, Yaoyao ; ZHU, Haikui ; FU, Zhenxiao ; ZHANG, Qitu: Cation distributions and microwave dielectric properties of Cu-substituted ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ceramics. In: *Ceramics International* **43** (2017), nov, Nr. 16, S. 13839–13844. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.104>. – DOI 10.1016/j.ceramint.2017.07.104
- [31] HIGASHIWAKI, Masataka ; JESSEN, Gregg H.: Guest Editorial: The dawn of gallium oxide microelectronics. In: *Applied Physics Letters* **112** (2018), feb, Nr. 6, S. 060401. <http://dx.doi.org/10.1063/1.5017845>. – DOI 10.1063/1.5017845
- [32] MOHAMED, M. ; IRMSCHER, K. ; JANOWITZ, C. ; GALAZKA, Z. ; MANZKE, R. ; FORNARI, R.: Schottky barrier height of Au on the transparent semiconducting oxide  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *Applied Physics Letters* **101** (2012), sep, Nr. 13, S. 132106. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4755770>. – DOI 10.1063/1.4755770
- [33] OISHI, Toshiyuki ; KOGA, Yuta ; HARADA, Kazuya ; KASU, Makoto: High-mobility  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (201) single crystals grown by edge-defined film-fed growth method and their Schottky barrier diodes with Ni contact. In: *Applied Physics Express* **8** (2015), feb, Nr. 3, S. 031101. <http://dx.doi.org/10.7567/apex.8.031101>. – DOI 10.7567/apex.8.031101
- [34] YANG, Jiancheng ; AHN, Shihyun ; REN, F. ; PEARTON, S. J. ; JANG, Soohwan ; KIM, Jihyun ; KURAMATA, A.: High reverse breakdown voltage Schottky rectifiers without edge termination on Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *Applied Physics Letters* **110** (2017), may, Nr. 19, S. 192101. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4983203>. – DOI 10.1063/1.4983203
- [35] HIGASHIWAKI, Masataka ; KONISHI, Keita ; SASAKI, Kohei ; GOTO, Ken ; NOMURA, Kazushiro ; THIEU, Quang T. ; TOGASHI, Rie ; MURAKAMI, Hisashi ; KUMAGAI, Yoshinao ; MONEMAR, Bo ; KOUKITU, Akinori ; KURAMATA, Akito ; YAMAKOSHI, Shigenobu: Temperature-dependent capacitance-voltage and current-voltage characteristics of Pt/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001) Schottky barrier diodes fabricated on n<sup>+</sup>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> drift layers grown by halide vapor phase epitaxy. In: *Applied Physics Letters* **108** (2016), mar, Nr. 13, S. 133503. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4945267>. – DOI 10.1063/1.4945267

- [36] HE, Qiming ; MU, Wenxiang ; DONG, Hang ; LONG, Shibing ; JIA, Zhitai ; LV, Hangbing ; LIU, Qi ; TANG, Minghua ; TAO, Xutang ; LIU, Ming: Schottky barrier diode based on  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100) single crystal substrate and its temperature-dependent electrical characteristics. In: *Applied Physics Letters* **110** (2017), feb, Nr. 9, S. 093503. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4977766> – DOI 10.1063/1.4977766
- [37] KONISHI, Keita ; GOTO, Ken ; MURAKAMI, Hisashi ; KUMAGAI, Yoshinao ; KURAMATA, Akito ; YAMAKOSHI, Shigenobu ; HIGASHIWAKI, Masataka: 1-kV vertical Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> field-plated Schottky barrier diodes. In: *Applied Physics Letters* **110** (2017), mar, Nr. 10, S. 103506. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4977857> – DOI 10.1063/1.4977857
- [38] HIGASHIWAKI, Masataka ; SASAKI, Kohei ; KURAMATA, Akito ; MASUI, Takekazu ; YAMAKOSHI, Shigenobu: Gallium oxide (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) metal-semiconductor field-effect transistors on single-crystal  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (010) substrates. In: *Applied Physics Letters* **100** (2012), jan, Nr. 1, S. 013504. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3674287> – DOI 10.1063/1.3674287
- [39] HIGASHIWAKI, Masataka ; SASAKI, Kohei ; KAMIMURA, Takafumi ; WONG, Man H. ; KRISHNAMURTHY, Daivasigamani ; KURAMATA, Akito ; MASUI, Takekazu ; YAMAKOSHI, Shigenobu: Depletion-mode Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal-oxide-semiconductor field-effect transistors on  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (010) substrates and temperature dependence of their device characteristics. In: *Applied Physics Letters* **103** (2013), sep, Nr. 12, S. 123511. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4821858> – DOI 10.1063/1.4821858
- [40] WONG, Man H. ; SASAKI, Kohei ; KURAMATA, Akito ; YAMAKOSHI, Shigenobu ; HIGASHIWAKI, Masataka: Electron channel mobility in silicon-doped Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MOSFETs with a resistive buffer layer. In: *Japanese Journal of Applied Physics* **55** (2016), oct, Nr. 12, S. 1202B9. <http://dx.doi.org/10.7567/jjap.55.1202b9> – DOI 10.7567/jjap.55.1202b9
- [41] MOSER, Neil A. ; MCCANDLESS, Jonathan P. ; CRESPO, Antonio ; LEEDY, Kevin D. ; GREEN, Andrew J. ; HELLER, Eric R. ; CHABAK, Kelson D. ; PEIXOTO, Nathalia ; JESSEN, Gregg H.: High pulsed current density  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MOSFETs verified by an analytical model corrected for interface charge. In: *Applied Physics Letters* **110** (2017), apr, Nr. 14, S. 143505. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4979789> – DOI 10.1063/1.4979789
- [42] HWANG, Wan S. ; VERMA, Amit ; PEELAERS, Hartwin ; PROTASENKO, Vladimir ; ROUVIMOV, Sergei ; XING, Huili ( . ; SEABAUGH, Alan ; HAENSCH, Wilfried ; WALLE, Chris V. ; GALAZKA, Zbigniew ; ALBRECHT, Martin ; FORNARI, Roberto ; JENA, Debdeep: High-voltage field effect transistors with wide-bandgap  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanomembranes. In: *Applied Physics Letters* **104** (2014), may, Nr. 20, S. 203111. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4879800> – DOI 10.1063/1.4879800
- [43] ZHOU, Hong ; MAIZE, Kerry ; QIU, Gang ; SHAKOURI, Ali ; YE, Peide D.:  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on insulator field-effect transistors with drain currents exceeding 1.5 A/mm and their self-heating effect. In: *Applied Physics Letters* **111** (2017), S. 092102

- [44] CHABAK, Kelson D. ; MOSER, Neil ; GREEN, Andrew J. ; WALKER, Dennis E. ; TETLAK, Stephen E. ; HELLER, Eric ; CRESPO, Antonio ; FITCH, Robert ; MCCANDLESS, Jonathan P. ; LEEDY, Kevin ; BALDINI, Michele ; WAGNER, Gunter ; GALAZKA, Zbigniew ; LI, Xiuling ; JESSEN, Gregg: Enhancement-mode Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wrap-gate fin field-effect transistors on native (100)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate with high breakdown voltage. In: *Applied Physics Letters* **109** (2016), nov, Nr. 21, S. 213501. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4967931>. – DOI 10.1063/1.4967931
- [45] KRISHNAMOORTHY, Sriram ; XIA, Zhanbo ; JOISHI, Chandan ; ZHANG, Yuewei ; MCGLONE, Joe ; JOHNSON, Jared ; BRENNER, Mark ; AREHART, Aaron R. ; HWANG, Jinwoo ; LODHA, Saurabh ; RAJAN, Siddharth: Modulation-doped  $\beta$ -(Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> field-effect transistor. In: *Applied Physics Letters* **111** (2017), jul, Nr. 2, S. 023502. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4993569>. – DOI 10.1063/1.4993569
- [46] FLEISCHER, Maximilian ; HÖLLBAUER, Leo ; BORN, Eberhard ; MEIXNER, Hans: Evidence for a Phase Transition of  $\beta$ -Gallium Oxide at Very Low Oxygen Pressures. In: *Journal of the American Ceramic Society* **80** (2005), jan, Nr. 8, S. 2121–2125. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03096.x>. – DOI 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03096.x
- [47] FLEISCHER, M. ; GIBER, J. ; MEIXNER, H.: H<sub>2</sub>-induced changes in electrical conductance of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin-film systems. In: *Applied Physics A Solids and Surfaces* **54** (1992), jun, Nr. 6, S. 560–566. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00324340>. – DOI 10.1007/bf00324340
- [48] LEE, Ching-Ting ; YAN, Jheng-Tai: Sensing mechanisms of Pt/ $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN hydrogen sensor diodes. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* **147** (2010), jun, Nr. 2, S. 723–729. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2010.04.008>. – DOI 10.1016/j.snb.2010.04.008
- [49] NAKAGOMI, S. ; YOKOYAMA, K. ; KOKUBUN, Y.: Devices based on series-connected Schottky junctions and  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC heterojunctions characterized as hydrogen sensors. In: *Journal of Sensors and Sensor Systems* **3** (2014), oct, Nr. 2, S. 231–239. <http://dx.doi.org/10.5194/jsss-3-231-2014>. – DOI 10.5194/jsss-3-231-2014
- [50] LIU, Zhifu ; YAMAZAKI, Toshinari ; SHEN, Yanbai ; KIKUTA, Toshio ; NAKATANI, Noriyuki ; LI, Yongxiang: O<sub>2</sub> and CO sensing of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multiple nanowire gas sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* **129** (2008), feb, Nr. 2, S. 666–670. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2007.09.055>. – DOI 10.1016/j.snb.2007.09.055
- [51] MAZEINA, Lena ; BERMUDEZ, Victor M. ; PERKINS, F. K. ; ARNOLD, Stephen P. ; PROKES, S.M.: Interaction of functionalized Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NW-based room temperature gas sensors with different hydrocarbons. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* **151** (2010), nov, Nr. 1, S. 114–120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2010.09.038>. – DOI 10.1016/j.snb.2010.09.038

- [52] OGITA, M ; SAIKA, N ; NAKANISHI, Y ; HATANAKA, Y: Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films for high-temperature gas sensors. In: *Applied Surface Science* **142** (1999), apr, Nr. 1-4, S. 188–191. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(98\)00714-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00714-4). – DOI 10.1016/S0169-4332(98)00714-4
- [53] LI, Yongxiang ; TRINCHI, Adrian ; WLODARSKI, Wojtek ; GALATSIS, Kosmas ; KALANTAR-ZADEH, Kourosh: Investigation of the oxygen gas sensing performance of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films with different dopants. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* **93** (2003), aug, Nr. 1-3, S. 431–434. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00171-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00171-0). – DOI 10.1016/S0925-4005(03)00171-0
- [54] TRINCHI, A. ; KACIULIS, S. ; PANDOLFI, L. ; GHANTASALA, M.K. ; LI, Y.X. ; WLODARSKI, W. ; VITICOLI, S. ; COMINI, E. ; SBERVEGLIERI, G.: Characterization of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based MRISiC hydrogen gas sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* **103** (2004), sep, Nr. 1-2, S. 129–135. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2004.04.112>. – DOI 10.1016/j.snb.2004.04.112
- [55] BARTIC, Marilena ; BABAN, Cristian-Ioan ; SUZUKI, Hisao ; OGITA, Masami ; ISAI, Masaaki:  $\beta$ -Gallium Oxide as Oxygen Gas Sensors at a High Temperature. In: *Journal of the American Ceramic Society* **90** (2007), sep, Nr. 9, S. 2879–2884. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01842.x>. – DOI 10.1111/j.1551-2916.2007.01842.x
- [56] ERANNA, G. ; JOSHI, B. C. ; RUNTHALA, D. P. ; GUPTA, R. P.: Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors - A Comprehensive Review. In: *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **29** (2004), jul, Nr. 3-4, S. 111–188. <http://dx.doi.org/10.1080/10408430490888977>. – DOI 10.1080/10408430490888977
- [57] FLEISCHER, Maximilian: Advances in application potential of adsorptive-type solid state gas sensors: high-temperature semiconducting oxides and ambient temperature GasFET devices. In: *Measurement Science and Technology* **19** (2008), feb, Nr. 4, S. 042001. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-0233/19/4/042001>. – DOI 10.1088/0957-0233/19/4/042001
- [58] MOOS, Ralf ; IZU, Noriya ; RETTIG, Frank ; REISS, Sebastian ; SHIN, Woosuck ; MATSUBARA, Ichiro: Resistive Oxygen Gas Sensors for Harsh Environments. In: *Sensors* **11** (2011), mar, Nr. 4, S. 3439–3465. <http://dx.doi.org/10.3390/s110403439>. – DOI 10.3390/s110403439
- [59] ITOH, Shigeo ; TOKI, Hitoshi ; SATO, Yoshitaka ; MORIMOTO, Kiyoshi ; KISHINO, Takao: The ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Phosphor for Low-Voltage Blue Cathodoluminescence. In: *Journal of The Electrochemical Society* **138** (1991), Nr. 5, S. 1509. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2085816>. – DOI 10.1149/1.2085816
- [60] RACK, Philip D. ; PETERSON, Jeffrey J. ; POTTER, Michael D. ; PARK, Wounjhang: Eu<sup>+3</sup> and Cr<sup>+3</sup> doping for red cathodoluminescence in ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. In: *Journal of Materials Research* **16** (2001), may, Nr. 5, S. 1429–1433. <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2001.0199>. – DOI 10.1557/jmr.2001.0199



- [61] BESSIÈRE, Aurélie ; JACQUART, Sylvaine ; PRIOLKAR, Kaustubh ; LECOINTRE, Aurélie ; VIANA, Bruno ; GOURIER, Didier: ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup>: a new red long-lasting phosphor with high brightness. In: *Optics Express* **19** (2011), may, Nr. 11, S. 10131. <http://dx.doi.org/10.1364/oe.19.010131>. – DOI 10.1364/oe.19.010131
- [62] KIM, Jong S. ; KIM, Jin S. ; KIM, Tae W. ; PARK, Hong L. ; KIM, Young G. ; CHANG, Soo K. ; HAN, Sang D.: Energy transfer among three luminescent centers in full-color emitting ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> phosphors. In: *Solid State Communications* **131** (2004), aug, Nr. 8, S. 493–497. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2004.06.023>. – DOI 10.1016/j.ssc.2004.06.023
- [63] RUSU, E. ; URSAKI, V. ; NOVITSCHI, G. ; VASILE, M. ; PETRESCO, P. ; KULYUK, L.: Luminescence properties of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels doped with Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> ions. In: *physica status solidi (c)* **6** (2009), may, Nr. 5, S. 1199–1202. <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200881172>. – DOI 10.1002/pssc.200881172
- [64] KIM, J.S ; PARK, H.L ; KIM, G.C ; KIM, T.W ; HWANG, Y.H ; KIM, H.K ; MHO, S.I ; HAN, S.D: Luminescence enhancement of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> by Ge<sup>4+</sup> and Li<sup>+</sup> doping. In: *Solid State Communications* **126** (2003), may, Nr. 9, S. 515–518. [http://dx.doi.org/10.1016/s0038-1098\(03\)00238-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0038-1098(03)00238-2). – DOI 10.1016/s0038-1098(03)00238-2
- [65] OMATA, Takahisa ; UEDA, Naoyuki ; UEDA, Kazushige ; KAWAZOE, Hiroshi: New ultraviolet-transport electroconductive oxide, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel. In: *Applied Physics Letters* **64** (1994), feb, Nr. 9, S. 1077–1078. <http://dx.doi.org/10.1063/1.110937>. – DOI 10.1063/1.110937
- [66] PHANI, A. R. ; SANTUCCI, S. ; NARDO, S. D. ; LOZZI, L. ; PASSACANTANDO, M. ; PICOZZI, P. ; CANTALINI, C.: Preparation and characterization of bulk ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. In: *Journal of Materials Science* **33** (1998), Nr. 15, S. 3969–3973. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1004600913743>. – DOI 10.1023/a:1004600913743
- [67] LOU, Zheng ; LI, Ludong ; SHEN, Guozhen: High-performance rigid and flexible ultraviolet photodetectors with single-crystalline ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowires. In: *Nano Research* **8** (2015), may, Nr. 7, S. 2162–2169. <http://dx.doi.org/10.1007/s12274-015-0723-0>. – DOI 10.1007/s12274-015-0723-0
- [68] SEI, T. ; NOMURA, Y. ; TSUCHIYA, T.: Preparation of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin film by sol-gel process and effect of reduction on its electric conductivity. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* **218** (1997), sep, S. 135–138. [http://dx.doi.org/10.1016/s0022-3093\(97\)00163-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-3093(97)00163-4). – DOI 10.1016/s0022-3093(97)00163-4
- [69] ZHANG, Weiwei ; ZHANG, Junying ; LI, Yuan ; CHEN, Ziyu ; WANG, Tianmin: Preparation and optical properties of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup> thin films derived by sol-gel process. In: *Applied Surface Science* **256** (2010), may, Nr. 14, S. 4702–4707. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.077>. – DOI 10.1016/j.apsusc.2010.02.077
- [70] PARK, Kyung-Wook ; YUN, Young-Hoon ; CHOI, Sung-Churl: ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films fabricated by Sol-gel spinning coating process. In: *Journal of Electroceramics* **17** (2006),

- dec, Nr. 2-4, S. 263–266. <http://dx.doi.org/10.1007/s10832-006-0455-3>. – DOI 10.1007/s10832-006-0455-3
- [71] HSIEH, I. J. ; CHU, K. T. ; YU, C. F. ; FENG, M. S.: Cathodoluminescent characteristics of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  phosphor grown by radio frequency magnetron sputtering. In: *Journal of Applied Physics* **76** (1994), sep, Nr. 6, S. 3735–3739. <http://dx.doi.org/10.1063/1.358500>. – DOI 10.1063/1.358500
- [72] YU, Chang F. ; LIN, Pang: Luminescent Characteristics of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$  Phosphor Thin Films Grown by Radio-Frequency Magnetron Sputtering. In: *Japanese Journal of Applied Physics* **35** (1996), nov, Nr. Part 1, No. 11, S. 5726–5729. <http://dx.doi.org/10.1143/jjap.35.5726>. – DOI 10.1143/jjap.35.5726
- [73] YANG, Su-Hua ; HSUEH, Ting-Jen ; CHANG, Shou-Jinn: Cathodoluminescence of a White  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  Phosphor Screen. In: *Journal of The Electrochemical Society* **152** (2005), Nr. 11, S. H191. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2047427>. – DOI 10.1149/1.2047427
- [74] CHOI, Hyung-Wook ; HONG, Beom-Joo ; LEE, Seung-Kyu ; KIM, Kyung-Hwan ; PARK, Yong-Seo: Cathode luminescence characteristics of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  phosphor thin films with the doped activator. In: *Journal of Luminescence* **126** (2007), oct, Nr. 2, S. 359–364. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.08.075>. – DOI 10.1016/j.jlumin.2006.08.075
- [75] BORDUN, O. M. ; KUKHARSKYY, I. Y. ; BIHDAY, V. G.: Refractive index dispersion in thin  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  films. In: *Journal of Applied Spectroscopy* **78** (2012), jan, Nr. 6, S. 922–926. <http://dx.doi.org/10.1007/s10812-012-9555-9>. – DOI 10.1007/s10812-012-9555-9
- [76] LEE, Yong E. ; NORTON, David P. ; BUDAI, John D.: Enhanced photoluminescence in epitaxial  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$  thin-film phosphors using pulsed-laser deposition. In: *Applied Physics Letters* **74** (1999), may, Nr. 21, S. 3155–3157. <http://dx.doi.org/10.1063/1.124095>. – DOI 10.1063/1.124095
- [77] LEE, Yong E. ; NORTON, David P. ; BUDAI, John D. ; WEI, Yayi: Enhanced ultraviolet photoconductivity in semiconducting  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  thin films. In: *Journal of Applied Physics* **90** (2001), oct, Nr. 8, S. 3863–3866. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1396829>. – DOI 10.1063/1.1396829
- [78] LEE, Yong E. ; NORTON, David P. ; PARK, Chan ; ROULEAU, Christopher M.: Blue photoluminescence in  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  thin-film phosphors. In: *Journal of Applied Physics* **89** (2001), Nr. 3, S. 1653. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1287228>. – DOI 10.1063/1.1287228
- [79] YI, S.S ; KIM, I.W ; BAE, J.S ; MOON, B.K ; KIM, S.B ; JEONG, J.H: Luminescence characteristics of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  thin film phosphors grown by pulsed laser deposition. In: *Materials Letters* **57** (2002), dec, Nr. 4, S. 904–909. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00893-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00893-5). – DOI 10.1016/S0167-577X(02)00893-5

- [80] YI, S.S ; KIM, I.W ; PARK, H.L ; BAE, J.S ; MOON, B.K ; JEONG, J.H: Luminescence characteristics of pulsed laser deposited  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  thin film phosphors grown on various substrates. In: *Journal of Crystal Growth* **247** (2003), jan, Nr. 1-2, S. 213–218. [http://dx.doi.org/10.1016/s0022-0248\(02\)01915-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-0248(02)01915-2). – DOI 10.1016/s0022-0248(02)01915-2
- [81] YI, S.S. ; BAE, J.S. ; MOON, B.K. ; JEONG, J.H. ; KIM, I.W. ; PARK, H.L.: Photoluminescence behavior of pulsed laser deposited  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  thin-film phosphors grown on various substrates. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **76** (2003), mar, Nr. 3, S. 433–437. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-002-1898-2>. – DOI 10.1007/s00339-002-1898-2
- [82] SHI, Qiang ; WANG, Changzheng ; ZHANG, Dong ; LI, Shuhong ; ZHANG, Liming ; WANG, Wenjun ; ZHANG, Junying: Luminescence of  $\text{Cr}^{3+}$ -doped  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  thin films deposited by pulsed laser ablation. In: *Thin Solid Films* **520** (2012), sep, Nr. 23, S. 6845–6849. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2012.07.088>. – DOI 10.1016/j.tsf.2012.07.088
- [83] HORNG, Ray-Hua ; HUANG, Chiung-Yi ; OU, Sin-Liang ; JUANG, Tzu-Kuang ; LIU, Po-Liang: Epitaxial Growth of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ : A New, Deep Ultraviolet Semiconductor Candidate. In: *Crystal Growth & Design* **17** (2017), oct, Nr. 11, S. 6071–6078. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01159>. – DOI 10.1021/acs.cgd.7b01159
- [84] OSHIMA, Takayoshi ; NIWA, Mifuyu ; MUKAI, Akira ; NAGAMI, Tomohito ; SUYAMA, Toshihisa ; OHTOMO, Akira: Epitaxial growth of wide-band-gap  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  films by mist chemical vapor deposition. In: *Journal of Crystal Growth* **386** (2014), jan, S. 190–193. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.10.012>. – DOI 10.1016/j.jcrysgro.2013.10.012
- [85] DIXIT, H ; TANDON, N ; COTTENIER, S ; SANIZ, R ; LAMOEN, D ; PARTOENS, B ; SPEYBROECK, V V. ; WAROQUIER, M: Electronic structure and band gap of zinc spinel oxides beyond LDA:  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnIn}_2\text{O}_4$ . In: *New Journal of Physics* **13** (2011), jun, Nr. 6, S. 063002. <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/13/6/063002>. – DOI 10.1088/1367-2630/13/6/063002
- [86] XIA, Yuguo ; WANG, Ting ; ZHAO, Xiaozhou ; JIAO, Xiuling ; CHEN, Dairong: Theoretical and Experimental Investigations on Effects of Native Point Defects and Nitrogen Doping on the Optical Band Structure of Spinel  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . In: *The Journal of Physical Chemistry C* **122** (2018), feb, Nr. 10, S. 5509–5517. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12326>. – DOI 10.1021/acs.jpcc.7b12326
- [87] SAMPATH, Suresh K. ; KANHERE, D G. ; PANDEY, Ravindra: Electronic structure of spinel oxides: zinc aluminate and zinc gallate. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* **11** (1999), jan, Nr. 18, S. 3635–3644. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/11/18/301>. – DOI 10.1088/0953-8984/11/18/301
- [88] LÓPEZ, Sinhué ; ROMERO, A. H. ; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, P. ; MUÑOZ, A.: First-principles study of the high-pressure phase transition in  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ :



- From cubic spinel to orthorhombic post-spinel structures. In: *Physical Review B* **79** (2009), jun, Nr. 21. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.79.214103>. – DOI 10.1103/physrevb.79.214103
- [89] KARAZHANOV, Smagul Z. ; RAVINDRAN, Ponniah: Ab Initio Study Of Double Oxides  $\text{ZnX}_2\text{O}_4$  (X=Al, Ga, In) Having Spinel Structure. In: *Journal of the American Ceramic Society* **93** (2010), jun, Nr. 10, S. 3335–3341. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03864.x>. – DOI 10.1111/j.1551-2916.2010.03864.x
- [90] LIANG, Zhang ; GUANG-FU, Ji ; FENG, Zhao ; ZI-ZHENG, Gong: First-principles study of the structural, mechanical and electronic properties of  $\text{ZnX}_2\text{O}_4$  (X=Al, Cr and Ga). In: *Chinese Physics B* **20** (2011), apr, Nr. 4, S. 047102. <http://dx.doi.org/10.1088/1674-1056/20/4/047102>. – DOI 10.1088/1674-1056/20/4/047102
- [91] PISANI, Leonardo ; MAITRA, Tulika ; VALENTÍ, Roser: Effects of Fe substitution on the electronic, transport, and magnetic properties of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ : A systematic ab initio study. In: *Physical Review B* **73** (2006), may, Nr. 20. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.73.205204>. – DOI 10.1103/physrevb.73.205204
- [92] SAMPATH, Suresh K. ; CORDARO, James F.: Optical Properties of Zinc Aluminate, Zinc Gallate, and Zinc Aluminogallate Spinel. In: *Journal of the American Ceramic Society* **81** (1998), jan, Nr. 3, S. 649–654. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02385.x>. – DOI 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02385.x
- [93] YAN, Zheng ; TAKEI, Humihiko ; KAWAZOE, Hiroshi: Electrical Conductivity in Transparent  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ : Reduction and Surface-Layer Structure Transformation. In: *Journal of the American Ceramic Society* **81** (1998), jan, Nr. 1, S. 180–186. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02311.x>. – DOI 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02311.x
- [94] LUCHECHKO, Andriy ; ZHYDACHEVSKYY, Yaroslav ; UBIZSKII, Sergii ; KRAVETS, Oleh ; POPOV, Anatoli I. ; ROGULIS, Uldis ; ELSTS, Edgars ; BULUR, Enver ; SUCHOCKI, Andrzej: Afterglow, TL and OSL properties of  $\text{Mn}^{2+}$ -doped  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  phosphor. In: *Scientific Reports* **9** (2019), jul, Nr. 1. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-019-45869-7>. – DOI 10.1038/s41598-019-45869-7
- [95] SHEN, Yi-Siang ; WANG, Wei-Kai ; HORNG, Ray-Hua: Characterizations of Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors of  $\text{ZnGaO}$  Grown on Sapphire Substrate. In: *IEEE Journal of the Electron Devices Society* **5** (2017), mar, Nr. 2, S. 112–116. <http://dx.doi.org/10.1109/jeds.2017.2653419>. – DOI 10.1109/jeds.2017.2653419
- [96] TIAN, Qinfen ; REN, Shiming ; CAI, Zaiwei ; CHEN, Changhao ; ZHENG, Yi ; ZHUANG, Jiandong: Glucose-Mediated Synthesis of Hierarchical Porous  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Microspheres for Effective Photocatalytic Removal of Aromatic and Arsenic Pollutants. In: *Catalysts* **9** (2019), oct, Nr. 10, S. 828. <http://dx.doi.org/10.3390/catal9100828>. – DOI 10.3390/catal9100828

- [97] WU, Min-Ru ; LI, Wei-Zhong ; TUNG, Chun-Yi ; HUANG, Chiung-Yi ; CHIANG, Yi-Hung ; LIU, Po-Liang ; HORNG, Ray-Hua: NO gas sensor based on ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> epilayer grown by metalorganic chemical vapor deposition. In: *Scientific Reports* **9** (2019), may, Nr. 1. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-019-43752-z>. – DOI 10.1038/s41598-019-43752-z
- [98] DRUDE, P.: Zur Elektronentheorie der Metalle. In: *Annalen der Physik* **306** (1900), Nr. 3, S. 566–613. <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19003060312>. – DOI 10.1002/andp.19003060312
- [99] GRÜNEISEN, E.: Die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes reiner Metalle von der Temperatur. In: *Annalen der Physik* **408** (1933), Nr. 5, S. 530–540. <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19334080504>. – DOI 10.1002/andp.19334080504
- [100] KITTEL, Charles: *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons Inc, 2004. – ISBN 047141526X
- [101] NILSSON, N. G.: An Accurate Approximation of the Generalized Einstein Relation for Degenerate Semiconductors. In: *Phys. Stat. Solidi (a)* **19** (1973), S. K75
- [102] RIDLEY, B. K.: *Quantum Processes in Semiconductors*. Oxford University Press, 2000. – ISBN 0198505809
- [103] GHOSH, Krishnendu ; SINGISETTI, Uttam: Ab initio calculation of electron-phonon coupling in monoclinic  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal. In: *Applied Physics Letters* **109** (2016), aug, Nr. 7, S. 072102. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4961308>. – DOI 10.1063/1.4961308
- [104] MA, Nan ; TANEN, Nicholas ; VERMA, Amit ; GUO, Zhi ; LUO, Tengfei ; XING, Huili ( . ; JENA, Debdeep: Intrinsic electron mobility limits in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *Applied Physics Letters* **109** (2016), nov, Nr. 21, S. 212101. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4968550>. – DOI 10.1063/1.4968550
- [105] ASKEROV, B. M.: *Electron Transport Phenomena in Semiconductors*. WORLD SCIENTIFIC, 1994. <http://dx.doi.org/10.1142/1926>. <http://dx.doi.org/10.1142/1926>
- [106] BIKOWSKI, André ; ELLMER, Klaus: Analytical model of electron transport in polycrystalline, degenerately doped ZnO films. In: *Journal of Applied Physics* **116** (2014), oct, Nr. 14, S. 143704. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4896839>. – DOI 10.1063/1.4896839
- [107] SEEGER, Karlheinz ; RIEDESEL, Hubertus von (Hrsg.): *Semiconductor Physics*. 9. Springer, 2004
- [108] BROOKS, H. ; MARTON, L. (Hrsg.): *Advances in Electronics and Electron Physics*. Bd. **7**. New York : Academic Press, 1955. – ISBN 978-0-12-014507-2

- [109] DINGLE, R.B.: XCIV. Scattering of electrons and holes by charged donors and acceptors in semiconductors. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **46** (1955), aug, Nr. 379, S. 831–840. <http://dx.doi.org/10.1080/14786440808561235>. – DOI 10.1080/14786440808561235
- [110] ELLMER, K: Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* **34** (2001), oct, Nr. 21, 3097–3108. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/34/21/301>. – DOI 10.1088/0022-3727/34/21/301
- [111] SETO, John Y. W.: The electrical properties of polycrystalline silicon films. In: *Journal of Applied Physics* **46** (1975), dec, Nr. 12, S. 5247–5254. <http://dx.doi.org/10.1063/1.321593>. – DOI 10.1063/1.321593
- [112] FIEDLER, A. ; SCHEWSKI, R. ; BALDINI, M. ; GALAZKA, Z. ; WAGNER, G. ; ALBRECHT, M. ; IRMSCHER, K.: Influence of incoherent twin boundaries on the electrical properties of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers homoepitaxially grown by metal-organic vapor phase epitaxy. In: *Journal of Applied Physics* **122** (2017), oct, Nr. 16, S. 165701. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4993748>. – DOI 10.1063/1.4993748
- [113] FARVACQUE, Jean-Louis: Extension of the collision-time tensor to the case of inelastic scattering mechanisms: Application to GaAs and GaN. In: *Physical Review B* **62** (2000), jul, Nr. 4, S. 2536–2541. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.62.2536>. – DOI 10.1103/physrevb.62.2536
- [114] CUTLER, Melvin ; MOTT, N. F.: Observation of Anderson Localization in an Electron Gas. In: *Physical Review* **181** (1969), may, Nr. 3, S. 1336–1340. <http://dx.doi.org/10.1103/physrev.181.1336>. – DOI 10.1103/physrev.181.1336
- [115] STRATTON, R.: Diffusion of Hot and Cold Electrons in Semiconductor Barriers. In: *Physical Review* **126** (1962), Nr. 6, S. 2002 – 2014. <http://dx.doi.org/10.1103/physrev.126.2002>. – DOI 10.1103/physrev.126.2002
- [116] MAHAN, G. D. ; LINDSAY, L. ; BROIDO, D. A.: The Seebeck coefficient and phonon drag in silicon. In: *Journal of Applied Physics* **116** (2014), dec, Nr. 24, S. 245102. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4904925>. – DOI 10.1063/1.4904925
- [117] BOLTZMANN, Ludwig: Ableitung des Stefan'schen Gesetzes, betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur aus der electromagnetischen Lichttheorie. In: *Annalen der Physik* **258** (1884), Nr. 6, S. 291–294. <http://dx.doi.org/10.1002/andp.18842580616>. – DOI 10.1002/andp.18842580616
- [118] HUNKLINGER, Siegfried: *Festkörperphysik*. Bd. **2**. Oldenbourg Verlag München, 2009. – ISBN 9783486590456
- [119] TRITT: *Thermal Conductivity*. Springer-Verlag GmbH, 2005. – ISBN 0306483270
- [120] CZOCHRALSKI, Jan: Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie* **92** (1918), S. 219–221

- [121] GALAZKA, Z. ; UECKER, R. ; IRMSCHER, K. ; ALBRECHT, M. ; KLIMM, D. ; PIETSCH, M. ; BRÜTZAM, M. ; BERTRAM, R. ; GANSCHOW, S. ; FORNARI, R.: Czochralski growth and characterization of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals. In: *Crystal Research and Technology* **45** (2010), aug, Nr. 12, S. 1229–1236. <http://dx.doi.org/10.1002/crat.201000341>. – DOI 10.1002/crat.201000341
- [122] GALAZKA, Zbigniew ; UECKER, Reinhard ; KLIMM, Detlef ; IRMSCHER, Klaus ; NAUMANN, Martin ; PIETSCH, Mike ; KWASNIEWSKI, Albert ; BERTRAM, Rainer ; GANSCHOW, Steffen ; BICKERMANN, Matthias: Scaling-Up of Bulk  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single Crystals by the Czochralski Method. In: *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **6** (2016), sep, Nr. 2, S. Q3007–Q3011. <http://dx.doi.org/10.1149/2.0021702jss>. – DOI 10.1149/2.0021702jss
- [123] HARRIS, Daniel C.: A century of sapphire crystal growth: origin of the EFG method. In: ROBICHAUD, Joseph L. (Hrsg.) ; GOODMAN, William A. (Hrsg.): *Optical Materials and Structures Technologies IV*, SPIE, aug 2009, S. 74250P
- [124] DUFFAR, Thierry: Capillarity and Shape Stability in Crystal Growth from the Melt. Version: 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-444-63303-3.00019-5>. In: *Handbook of Crystal Growth*. Elsevier, 2015. – DOI 10.1016/b978-0-444-63303-3.00019-5, S. 757–791
- [125] SUREK, T. ; CORIELL, S.R. ; CHALMERS, B.: The growth of shaped crystals from the melt. In: *Journal of Crystal Growth* **50** (1980), sep, Nr. 1, S. 21–32. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(80\)90227-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(80)90227-4). – DOI 10.1016/0022-0248(80)90227-4
- [126] GAULT, W.A. ; MONBERG, E.M. ; CLEMANS, J.E.: A novel application of the vertical gradient freeze method to the growth of high quality III-V crystals. In: *Journal of Crystal Growth* **74** (1986), apr, Nr. 3, S. 491–506. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90194-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(86)90194-6). – DOI 10.1016/0022-0248(86)90194-6
- [127] WAGNER, Guenter ; BALDINI, Michele ; GOGOVA, Daniela ; SCHMIDBAUER, Martin ; SCHEWSKI, Robert ; ALBRECHT, Martin ; GALAZKA, Zbigniew ; KLIMM, Detlef ; FORNARI, Roberto: Homoepitaxial growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers by metal-organic vapor phase epitaxy. In: *physica status solidi (a)* **211** (2014), oct, Nr. 1, S. 27–33. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201330092>. – DOI 10.1002/pssa.201330092
- [128] SCHEWSKI, R. ; BALDINI, M. ; IRMSCHER, K. ; FIEDLER, A. ; MARKURT, T. ; NEUSCHULZ, B. ; REMMELE, T. ; SCHULZ, T. ; WAGNER, G. ; GALAZKA, Z. ; ALBRECHT, M.: Evolution of planar defects during homoepitaxial growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers on (100) substrates - A quantitative model. In: *Journal of Applied Physics* **120** (2016), dec, Nr. 22, S. 225308. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4971957>. – DOI 10.1063/1.4971957
- [129] SCHEWSKI, R. ; LION, K. ; FIEDLER, A. ; WOUTERS, C. ; POPP, A. ; LEVCHENKO, S. V. ; SCHULZ, T. ; SCHMIDBAUER, M. ; ANOOZ, S. B. ; GRÜNEBERG, R. ; GALAZKA, Z. ; WAGNER, G. ; IRMSCHER, K. ; SCHEFFLER, M. ; DRAXL, C. ; ALBRECHT, M.: Step-flow growth in homoepitaxy of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100) - The influence of the miscut

- direction and faceting. In: *APL Materials* **7** (2019), feb, Nr. 2, S. 022515. <http://dx.doi.org/10.1063/1.5054943>. – DOI 10.1063/1.5054943
- [130] BALDINI, M. ; GOGOVA, D. ; IRMSCHER, K. ; SCHMIDBAUER, M. ; WAGNER, G. ; FORNARI, R.: Heteroepitaxy of  $\text{Ga}_{2(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$  layers by MOVPE with two different oxygen sources. In: *Crystal Research and Technology* **49** (2014), jul, Nr. 8, S. 552–557. <http://dx.doi.org/10.1002/crat.201300410>. – DOI 10.1002/crat.201300410
- [131] BALDINI, M ; ALBRECHT, M ; GOGOVA, D ; SCHEWSKI, R ; WAGNER, G: Effect of indium as a surfactant in  $(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{O}_3$  epitaxial growth on  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  by metal organic vapour phase epitaxy. In: *Semiconductor Science and Technology* **30** (2015), jan, Nr. 2, S. 024013. <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/30/2/024013>. – DOI 10.1088/0268-1242/30/2/024013
- [132] ANOOZ, S. B. ; POPP, A. ; GRÜNEBERG, R. ; WOUTERS, C. ; SCHEWSKI, R. ; SCHMIDBAUER, M. ; ALBRECHT, M. ; FIEDLER, A. ; RAMSTEINER, M. ; KLIMM, D. ; IRMSCHER, K. ; GALAZKA, Z. ; WAGNER, G.: Indium incorporation in homoepitaxial  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  thin films grown by metal organic vapor phase epitaxy. In: *Journal of Applied Physics* **125** (2019), may, Nr. 19, S. 195702. <http://dx.doi.org/10.1063/1.5090213>. – DOI 10.1063/1.5090213
- [133] GOGOVA, D. ; SCHMIDBAUER, M. ; KWASNIEWSKI, A.: Homo- and heteroepitaxial growth of Sn-doped  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  layers by MOVPE. In: *CrystEngComm* **17** (2015), Nr. 35, S. 6744–6752. <http://dx.doi.org/10.1039/c5ce01106j>. – DOI 10.1039/c5ce01106j
- [134] BALDINI, Michele ; ALBRECHT, Martin ; FIEDLER, Andreas ; IRMSCHER, Klaus ; KLIMM, Detlef ; SCHEWSKI, Robert ; WAGNER, Günter: Semiconducting Sn-doped  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  homoepitaxial layers grown by metal organic vapour-phase epitaxy. In: *Journal of Materials Science* **51** (2015), dec, Nr. 7, S. 3650–3656. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-015-9693-6>. – DOI 10.1007/s10853-015-9693-6
- [135] BALDINI, Michele ; ALBRECHT, Martin ; FIEDLER, Andreas ; IRMSCHER, Klaus ; SCHEWSKI, Robert ; WAGNER, Günter: Si- and Sn-Doped Homoepitaxial  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Layers Grown by MOVPE on (010)-Oriented Substrates. In: *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **6** (2016), oct, Nr. 2, S. Q3040–Q3044. <http://dx.doi.org/10.1149/2.0081702jss>. – DOI 10.1149/2.0081702jss
- [136] VÍLLORA, Encarnación G. ; SHIMAMURA, Kiyoshi ; KITAMURA, Kenji ; AOKI, Kazuo: Rf-plasma-assisted molecular-beam epitaxy of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . In: *Applied Physics Letters* **88** (2006), jan, Nr. 3, S. 031105. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2164407>. – DOI 10.1063/1.2164407
- [137] VOGT, Patrick ; BIERWAGEN, Oliver: Reaction kinetics and growth window for plasma-assisted molecular beam epitaxy of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ : Incorporation of Ga vs.  $\text{Ga}_2\text{O}$  desorption. In: *Applied Physics Letters* **108** (2016), feb, Nr. 7, S. 072101. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4942002>. – DOI 10.1063/1.4942002



- [138] CHENG, Zongzhe ; HANKE, Michael ; GALAZKA, Zbigniew ; TRAMPERT, Achim: Growth mode evolution during (100)-oriented  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> homoepitaxy. In: *Nanotechnology* **29** (2018), jul, Nr. 39, S. 395705. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6528/aad21b>. – DOI 10.1088/1361-6528/aad21b
- [139] MAZZOLINI, P. ; VOGT, P. ; SCHEWSKI, R. ; WOUTERS, C. ; ALBRECHT, M. ; BIERWAGEN, O.: Faceting and metal-exchange catalysis in (010)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films homoepitaxially grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. In: *APL Materials* **7** (2019), feb, Nr. 2, S. 022511. <http://dx.doi.org/10.1063/1.5054386>. – DOI 10.1063/1.5054386
- [140] NGO, Trong S. ; LE, Duc D. ; SONG, Jung-Hoon ; HONG, Soon-Ku: Growth and characterization of gallium oxide films grown with nitrogen by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. In: *Thin Solid Films* **682** (2019), jul, S. 93–98. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2019.05.029>. – DOI 10.1016/j.tsf.2019.05.029
- [141] LEEDY, Kevin D. ; CHABAK, Kelson D. ; VASILYEV, Vladimir ; LOOK, David C. ; BOECKL, John J. ; BROWN, Jeff L. ; TETLAK, Stephen E. ; GREEN, Andrew J. ; MOSER, Neil A. ; CRESPO, Antonio ; THOMSON, Darren B. ; FITCH, Robert C. ; MCCANDLESS, Jonathan P. ; JESSEN, Gregg H.: Highly conductive homoepitaxial Si-doped Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on (010)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by pulsed laser deposition. In: *Applied Physics Letters* **111** (2017), jul, Nr. 1, S. 012103. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4991363>. – DOI 10.1063/1.4991363
- [142] BLUMENSCHNEIN, Nicholas ; PASKOVA, Tania ; MUTH, John F.: Effect of Growth Pressure on PLD-Deposited Gallium Oxide Thin Films for Deep-UV Photodetectors. In: *physica status solidi (a)* **216** (2019), aug, Nr. 20, S. 1900098. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201900098>. – DOI 10.1002/pssa.201900098
- [143] PATIL, Vijay ; LEE, Byung-Taek ; JEONG, Sang-Hun: Effect of growth variables on properties of gallium oxide thin films grown by sputtering. In: *2019 Compound Semiconductor Week (CSW)*, IEEE, may 2019
- [144] CASTILLO, Jorge ; GARCIA-PEREZ, Roman ; HUQ, Hasina: Optimized Growth of Gallium Oxide Thin Films Using Different Synthesis Processes. In: *Journal of Electronic Materials* **48** (2018), oct, Nr. 1, S. 536–541. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-018-6746-z>. – DOI 10.1007/s11664-018-6746-z
- [145] YEH, Che-Yuan ; ZHAO, Yi-Man ; LI, Hui ; YU, Fei-Peng ; ZHANG, Sam ; WUU, Dong-Sing: Growth and Photocatalytic Properties of Gallium Oxide Films Using Chemical Bath Deposition. In: *Crystals* **9** (2019), oct, Nr. 11, S. 564. <http://dx.doi.org/10.3390/cryst9110564>. – DOI 10.3390/cryst9110564
- [146] LARSSON, Fredrik ; KELLER, Jan ; PRIMETZHOFFER, Daniel ; RIEKEHR, Lars ; EDOFF, Marika ; TÖRNDAHL, Tobias: Atomic layer deposition of amorphous tin-gallium oxide films. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* **37** (2019), may, Nr. 3, S. 030906. <http://dx.doi.org/10.1116/1.5092877>. – DOI 10.1116/1.5092877

- [147] IRMSCHER, K. ; GALAZKA, Z. ; PIETSCH, M. ; UECKER, R. ; FORNARI, R.: Electrical properties of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals grown by the Czochralski method. In: *Journal of Applied Physics* **110** (2011), sep, Nr. 6, S. 063720. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3642962>. – DOI 10.1063/1.3642962
- [148] AHRING, Robin ; BOY, Johannes ; HANDWERG, Martin ; CHIATTI, Olivio ; MIT-DANK, Rüdiger ; WAGNER, Günter ; GALAZKA, Zbigniew ; FISCHER, Saskia F.: Transport Properties and Finite Size Effects in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films. In: *Scientific Reports* **9** (2019), sep, Nr. 1. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-019-49238-2>. – DOI 10.1038/s41598-019-49238-2
- [149] PAUW, L. J. d.: A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. In: *Philips Technical Review* **20** (1958), Nr. 8, S. 220 – 224
- [150] SZE, S. M.: *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & Sons, 1969
- [151] BIERWAGEN, O. ; POMRAENKE, R. ; EILERS, S. ; MASSELINK, W. T.: Mobility and carrier density in materials with anisotropic conductivity revealed by van der Pauw measurements. In: *Physical Review B* **70** (2004), oct, Nr. 16. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.70.165307>. – DOI 10.1103/physrevb.70.165307
- [152] RAMU, Ashok T. ; BOWERS, John E.: A “2-omega” technique for measuring anisotropy of thermal conductivity. In: *Review of Scientific Instruments* **83** (2012), dec, Nr. 12, S. 124903. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4770131>. – DOI 10.1063/1.4770131
- [153] RAMU, Ashok T. ; BOWERS, John E.: Analysis of the “3-Omega” method for substrates and thick films of anisotropic thermal conductivity. In: *Journal of Applied Physics* **112** (2012), aug, Nr. 4, S. 043516. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4747836>. – DOI 10.1063/1.4747836
- [154] HANDWERG, Martin: *Thermische und elektrische Eigenschaften der funktionellen Halbleiter  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> und Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2019
- [155] IBACH, Harald ; LÜTH, Hans: *Festkörperphysik*. Springer Berlin Heidelberg, 2009. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-85795-2>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-85795-2>
- [156] BAE, Jinho ; KIM, Hong-Yeol ; KIM, Jihyun: Contacting Mechanically Exfoliated  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanobelts for (Opto)electronic Device Applications. In: *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **6** (2016), oct, Nr. 2, S. Q3045–Q3048. <http://dx.doi.org/10.1149/2.0091702jss>. – DOI 10.1149/2.0091702jss
- [157] HUAN, Ya-Wei ; SUN, Shun-Ming ; GU, Chen-Jie ; LIU, Wen-Jun ; DING, Shi-Jin ; YU, Hong-Yu ; XIA, Chang-Tai ; ZHANG, David W.: Recent Advances in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Metal Contacts. In: *Nanoscale Research Letters* **13** (2018), aug, Nr. 1. <http://dx.doi.org/10.1186/s11671-018-2667-2>. – DOI 10.1186/s11671-018-2667-2

- [158] GOLZ, Christian ; GALAZKA, Zbigniew ; LÄHNEMANN, Jonas ; HORTELANO, Vanesa ; HATAMI, Fariba ; MASSELINK, W. T. ; BIERWAGEN, Oliver: Electrical conductivity tensor of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analyzed by van der Pauw measurements: Inherent anisotropy, off-diagonal element, and the impact of grain boundaries. In: *Physical Review Materials* **3** (2019), dec, Nr. 12. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevmaterials.3.124604>. – DOI 10.1103/physrevmaterials.3.124604
- [159] OISHI, Toshiyuki ; HARADA, Kazuya ; KOGA, Yuta ; KASU, Makoto: Conduction mechanism in highly doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\bar{2}01$ ) single crystals grown by edge-defined film-fed growth method and their Schottky barrier diodes. In: *Japanese Journal of Applied Physics* **55** (2016), feb, Nr. 3, S. 030305. <http://dx.doi.org/10.7567/jjap.55.030305>. – DOI 10.7567/jjap.55.030305
- [160] PARISINI, Antonella ; FORNARI, Roberto: Analysis of the scattering mechanisms controlling electron mobility in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals. In: *Semiconductor Science and Technology* **31** (2016), feb, Nr. 3, S. 035023. <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/31/3/035023>. – DOI 10.1088/0268-1242/31/3/035023
- [161] PARISINI, A ; GHOSH, K ; SINGISETTI, U ; FORNARI, R: Assessment of phonon scattering-related mobility in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *Semiconductor Science and Technology* **33** (2018), sep, Nr. 10, S. 105008. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6641/aad5cd>. – DOI 10.1088/1361-6641/aad5cd
- [162] KABILOVA, Zumrad ; KURDAK, Cagliyan ; PETERSON, Rebecca L.: Observation of impurity band conduction and variable range hopping in heavily doped (010)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *Semiconductor Science and Technology* **34** (2019), feb, Nr. 3, S. 03LT02. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6641/ab0150>. – DOI 10.1088/1361-6641/ab0150
- [163] GUILMEAU, E. ; MAIGNAN, A. ; MARTIN, C.: Thermoelectric Oxides: Effect of Doping in Delafossites and Zinc Oxide. In: *Journal of Electronic Materials* **38** (2009), apr, Nr. 7, S. 1104–1108. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-009-0815-2>. – DOI 10.1007/s11664-009-0815-2
- [164] BIERWAGEN, Oliver: Indium oxide—a transparent, wide-band gap semiconductor for (opto)electronic applications. In: *Semiconductor Science and Technology* **30** (2015), jan, Nr. 2, S. 024001. <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/30/2/024001>. – DOI 10.1088/0268-1242/30/2/024001
- [165] SPOONER, Kieran B. ; GANOSE, Alex M. ; SCANLON, David O.: Assessing the limitations of transparent conducting oxides as thermoelectrics. In: *Journal of Materials Chemistry A* (2020). <http://dx.doi.org/10.1039/d0ta02247k>. – DOI 10.1039/d0ta02247k
- [166] KOCKERT, M. ; KOJDA, D. ; MITDANK, R. ; MOGILATENKO, A. ; WANG, Z. ; RUHAMMER, J. ; KROENER, M. ; WOIAS, P. ; FISCHER, S. F.: Nanometrology: Absolute Seebeck coefficient of individual silver nanowires. In: *Scientific Reports* **9**



- (2019), dec, Nr. 1. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-019-56602-9>. – DOI 10.1038/s41598-019-56602-9
- [167] HERRING, Conyers: Theory of the Thermoelectric Power of Semiconductors. In: *Physical Review* **96** (1954), dec, Nr. 5, S. 1163–1187. <http://dx.doi.org/10.1103/physrev.96.1163>. – DOI 10.1103/physrev.96.1163
- [168] BOY, Johannes ; HANDWERG, Martin ; AHRING, Robin ; MITDANK, Rüdiger ; WAGNER, Günter ; GALAZKA, Zbigniew ; FISCHER, Saskia F.: Temperature dependence of the Seebeck coefficient of epitaxial  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films. In: *APL Materials* **7** (2019), feb, Nr. 2, S. 022526. <http://dx.doi.org/10.1063/1.5084791>. – DOI 10.1063/1.5084791
- [169] NEAL, Adam T. ; MOU, Shin ; LOPEZ, Roberto ; LI, Jian V. ; THOMSON, Darren B. ; CHABAK, Kelson D. ; JESSEN, Gregg H.: Incomplete Ionization of a 110 meV Unintentional Donor in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its Effect on Power Devices. In: *Scientific Reports* **7** (2017), oct, Nr. 1. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-13656-x>. – DOI 10.1038/s41598-017-13656-x
- [170] ZERARGA, F. ; BOUHEMADOU, A. ; KHENATA, R. ; BINOMRAN, S.: FP-LAPW study of the structural, elastic and thermodynamic properties of spinel oxides ZnX<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (X=Al, Ga, In). In: *Computational Materials Science* **50** (2011), jul, Nr. 9, S. 2651–2657. <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.04.013>. – DOI 10.1016/j.commatsci.2011.04.013
- [171] FRANZ, R. ; WIEDEMANN, G.: Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle. In: *Annalen der Physik und Chemie* **165** (1853), Nr. 8, S. 497–531. <http://dx.doi.org/10.1002/andp.18531650802>. – DOI 10.1002/andp.18531650802
- [172] ZHANG, Yuewei ; ALEMA, Fikadu ; MAUZE, Akhil ; KOKSALDI, Onur S. ; MILLER, Ross ; OSINSKY, Andrei ; SPECK, James S.: MOCVD grown epitaxial  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film with an electron mobility of 176 cm<sup>2</sup>/V s at room temperature. In: *APL Materials* **7** (2019), feb, Nr. 2, S. 022506. <http://dx.doi.org/10.1063/1.5058059>. – DOI 10.1063/1.5058059
- [173] BERGMANN, Gerd: Conductance of a Perfect Thin Film with Diffuse Surface Scattering. In: *Physical Review Letters* **94** (2005), mar, Nr. 10. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.94.106801>. – DOI 10.1103/physrevlett.94.106801
- [174] PREISLER, Natalie ; BIERWAGEN, Oliver ; RAMU, Ashok T. ; SPECK, James S.: Electrical transport, electrothermal transport, and effective electron mass in single-crystalline In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films. In: *Physical Review B* **88** (2013), aug, Nr. 8. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.88.085305>. – DOI 10.1103/physrevb.88.085305
- [175] GUILMEAU, E. ; BÉRARDAN, D. ; SIMON, Ch. ; MAIGNAN, A. ; RAVEAU, B. ; OVONO, D. O. ; DELORME, F.: Tuning the transport and thermoelectric properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulk ceramics through doping at In-site. In: *Journal of Applied Physics* **106** (2009), sep, Nr. 5, S. 053715. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3197064>. – DOI 10.1063/1.3197064

- [176] HUTSON, A. R.: Piezoelectric Scattering and Phonon Drag in ZnO and CdS. In: *Journal of Applied Physics* **32** (1961), oct, Nr. 10, S. 2287–2292. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1777061>. – DOI 10.1063/1.1777061
- [177] ASHEGHI, M. ; KURABAYASHI, K. ; KASNAVI, R. ; GOODSON, K. E.: Thermal conduction in doped single-crystal silicon films. In: *Journal of Applied Physics* **91** (2002), apr, Nr. 8, S. 5079–5088. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1458057>. – DOI 10.1063/1.1458057
- [178] QIAN, Xin ; JIANG, Puqing ; YANG, Ronggui: Anisotropic thermal conductivity of 4H and 6H silicon carbide measured using time-domain thermoreflectance. In: *Materials Today Physics* **3** (2017), dec, S. 70–75. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtphys.2017.12.005>. – DOI 10.1016/j.mtphys.2017.12.005
- [179] BALIGA, B. J.: Semiconductors for high-voltage, vertical channel field-effect transistors. In: *Journal of Applied Physics* **53** (1982), mar, Nr. 3, S. 1759–1764. <http://dx.doi.org/10.1063/1.331646>. – DOI 10.1063/1.331646
- [180] XUE, HuiWen ; HE, QiMing ; JIAN, GuangZhong ; LONG, ShiBing ; PANG, Tao ; LIU, Ming: An Overview of the Ultrawide Bandgap Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Semiconductor-Based Schottky Barrier Diode for Power Electronics Application. In: *Nanoscale Research Letters* **13** (2018), sep, Nr. 1. <http://dx.doi.org/10.1186/s11671-018-2712-1>. – DOI 10.1186/s11671-018-2712-1
- [181] GONCALVES, L.M. ; COUTO, C. ; ALPUIM, P. ; ROLO, A.G. ; VÖLKLEIN, F. ; CORREIA, J.H.: Optimization of thermoelectric properties on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films deposited by thermal co-evaporation. In: *Thin Solid Films* **518** (2010), mar, Nr. 10, S. 2816–2821. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.08.038>. – DOI 10.1016/j.tsf.2009.08.038
- [182] BEYER, H. ; NURNUS, J. ; BÖTTNER, H. ; LAMBRECHT, A. ; WAGNER, E. ; BAUER, G.: High thermoelectric figure of merit ZT in PbTe and Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-based superlattices by a reduction of the thermal conductivity. In: *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **13** (2002), mar, Nr. 2-4, S. 965–968. [http://dx.doi.org/10.1016/s1386-9477\(02\)00246-1](http://dx.doi.org/10.1016/s1386-9477(02)00246-1). – DOI 10.1016/s1386-9477(02)00246-1
- [183] LIU, Huili ; SHI, Xun ; XU, Fangfang ; ZHANG, Linlin ; ZHANG, Wenqing ; CHEN, Lidong ; LI, Qiang ; UHER, Ctirad ; DAY, Tristan ; SNYDER, G. J.: Copper ion liquid-like thermoelectrics. In: *Nature Materials* **11** (2012), mar, Nr. 5, S. 422–425. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3273>. – DOI 10.1038/nmat3273
- [184] FUNAHASHI, Ryoji ; URATA, Saori ; SANO, Toyohide ; KITAWAKI, Masaaki: Enhancement of thermoelectric figure of merit by incorporation of large single crystals in Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> bulk materials. In: *Journal of Materials Research* **18** (2003), jul, Nr. 7, S. 1646–1651. <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2003.0226>. – DOI 10.1557/jmr.2003.0226

- [185] OHTA, Shingo ; NOMURA, Takashi ; OHTA, Hiromichi ; KOUMOTO, Kunihito: High-temperature carrier transport and thermoelectric properties of heavily La- or Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> single crystals. In: *Journal of Applied Physics* **97** (2005), feb, Nr. 3, S. 034106. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1847723>. – DOI 10.1063/1.1847723
- [186] YANG, C. ; SOUCHAY, D. ; KNEISS, M. ; BOGNER, M. ; WEI, H. M. ; LORENZ, M. ; OECKLER, O. ; BENSTETTER, G. ; FU, Y. Q. ; GRUNDMANN, M.: Transparent flexible thermoelectric material based on non-toxic earth-abundant p-type copper iodide thin film. In: *Nature Communications* **8** (2017), jul, Nr. 1. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms16076>. – DOI 10.1038/ncomms16076
- [187] HAYASHI, Kei ; SATO, Ken ichi ; NOZAKI, Tomohiro ; KAJITANI, Tsuyoshi: Effect of Doping on Thermoelectric Properties of Delafossite-Type Oxide CuCrO<sub>2</sub>. In: *Japanese Journal of Applied Physics* **47** (2008), jan, Nr. 1, S. 59–63. <http://dx.doi.org/10.1143/jjap.47.59>. – DOI 10.1143/jjap.47.59
- [188] LOUREIRO, Joana ; NEVES, Nuno ; BARROS, Raquel ; MATEUS, Tiago ; SANTOS, Rafael ; FILONOVICH, Sergej ; REPARAZ, Sebastian ; SOTOMAYOR-TORRES, Clivia M. ; WYCZISK, Frederic ; DIVAY, Laurent ; MARTINS, Rodrigo ; FERREIRA, Isabel: Transparent aluminium zinc oxide thin films with enhanced thermoelectric properties. In: *J. Mater. Chem. A* **2** (2014), Nr. 18, S. 6649–6655. <http://dx.doi.org/10.1039/c3ta15052f>. – DOI 10.1039/c3ta15052f
- [189] BRINZARI, V. ; DAMASKIN, I. ; TRAKHTENBERG, L. ; CHO, B.K. ; KOROTCENKOV, G.: Thermoelectrical properties of spray pyrolyzed indium oxide thin films doped by tin. In: *Thin Solid Films* **552** (2014), feb, S. 225–231. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.12.009>. – DOI 10.1016/j.tsf.2013.12.009
- [190] RUTTANAPUN, Chesta ; KOSALWAT, Wattana ; RUDRADAWONG, Chalernpol ; JINDAJITAWAT, Phumin ; BURANASIRI, Prathan ; NAENKIENG, Daengdesh ; BOONYOPAKORN, Narongchai ; HARNWUNGGMOUNG, Adul ; THOWLADDA, Warawoot ; NEEYAKORN, Worakarn ; THANACHAYANONT, Chanchana ; CHAROENPHAKDEE, Anek ; WICHAINCHAI, Aree: Reinvestigation Thermoelectric Properties of CuAlO<sub>2</sub>. In: *Energy Procedia* **56** (2014), S. 65–71. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.132>. – DOI 10.1016/j.egypro.2014.07.132



# Publikationen

Liste der veröffentlichten Arbeiten:

**Johannes Boy**, Martin Handweg, Robin Ahrling , Rüdiger Mitdank, Günter Wagner, Zbigniew Galazka and Saskia F. Fischer, Temperature dependence of the Seebeck coefficient of epitaxial  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films, *APL Materials* **7**, 022526 (2019).

Robin Ahrling, **Johannes Boy**, Martin Handweg, Olivio Chiatti, Rüdiger Mitdank, Günter Wagner, Zbigniew Galazka and Saskia F. Fischer, Transport Properties and Finite Size Effects in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films, *Scientific Reports* **9**, 13149 (2019).

**Johannes Boy**, Martin Handweg, Rüdiger Mitdank, Zbigniew Galazka and Saskia F. Fischer, Charge carrier density, mobility, and Seebeck coefficient of melt-grown bulk ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystals, *AIP Advances* **10**, 055005 (2020).

Liste geplanter Veröffentlichungen:

**Johannes Boy**, Rüdiger Mitdank, Andreas Popp, Zbigniew Galazka and Saskia F. Fischer, Enhancement of the phonon-drag by finite size effects in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, welche mich auf meinem bisherigen Weg unterstützt haben.

Als erstes gilt mein Dank Prof. Dr. Saskia F. Fischer, welche mir die Möglichkeit gab in ihrer Arbeitsgruppe an der Humboldt-Universität zu promovieren und mich wissenschaftlich betreut hat.

Weiterhin möchte ich dem Leibniz ScienceCampus GraFOx unter der Leitung von Prof. Dr. Henning Riechert, Dr. Oliver Bierwagen und Dr. Martin Albrecht für regen wissenschaftlichen Austausch und ein tolles Netzwerk danken.

Mein großer Dank gilt Dr. Rüdiger Mitdank und Dr. Olivio Chiatti, die mich ständig wissenschaftlich begleitet haben und mir mit Rat und Tat zur Seite standen.

Ich danke weiterhin Dr. Martin Handweg und Robin Ahrling, deren fachliche Expertise diese Arbeit bereichert haben.

Meinen Kooperationspartnern Dr. Zbigniew Galazka, Dr. Günter Wagner und Dr. Andreas Popp vom Leibniz-Institut für Kristallzüchtung danke ich für die hochwertigen Volumenproben und epitaktischen Schichten.

Außerdem gilt mein Dank allen bestehenden und vergangenen Arbeitsgruppenmitgliedern. Ich danke meiner Familie und Freunden, deren Beistand zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ich danke meiner Mutter, die immer an mich geglaubt hat und meinem Vater, für die Hilfe bei der Dissertation.

Besonders danke ich meiner Lebensgefährtin Katharina, deren Rückhalt, Hilfsbereitschaft und Nachsicht mich stets unterstützt hat. Ohne sie hätte ich diesen Weg nicht beschritten.





# Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der von mir gemäß § 7 Abs. 3 der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, veröffentlicht im Amtlichen Mitteilungsblatt der Humboldt-Universität zu Berlin Nr. 42/2018 am 11.07.2018 angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin, 23.03.2021